

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 5172

THESE

de

DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

JACQUES VIAL

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

sujet de la thèse :

PREVISION DE LA SOLUBILITE DES POLYMERES
APPLICATION A QUELOUES ACETOCHLORURES
DE POLYVINYLE

soutenue le : 3 DECEMBRE 1970

devant la commission d'examen

MM. G. CHAMPETIER président

P. SIGWALT examinateurs

C. QUIVORON

P. CLEMENT invité

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 5172

THESE

de

DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

de PARIS

par

JACQUES VIAL

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

sujet de la thèse :

PREVISION DE LA SOLUBILITE DES POLYMERES
APPLICATION A QUELOUES ACETOCHLORURES
DE POLYVINYLE

soutenue le : 3 DECEMBRE 1970

devant la commission d'examen

MM. G. CHAMPETIER président

P. SIGWALT examinateurs

C. QUIVORON

P. CLEMENT invité





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552004_0004

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de Recherches de la Société KODAK-PATHE et je remercie la Direction Générale de m'en avoir permis l'exécution.

Toute ma reconnaissance s'adresse à Monsieur P.CLEMENT, Directeur des Recherches et à Monsieur R.AUDRAN, Directeur-Adjoint, qui ont toujours attaché un vif intérêt à la poursuite de mes recherches.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur J. LÉAUTÉ, Chef du Département d'Applications et à Madame P.VALLS pour leurs conseils et leurs encouragements précieux.

Monsieur le Professeur G.CHAMPETIER, Membre de l'Institut, a bien voulu se charger de la direction de ce travail. Je l'en remercie vivement.

Je remercie également Messieurs les Professeurs P.SIGWALT et C. QUIVORON qui ont accepté d'être membres du Jury.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus vifs à tous mes collègues du Laboratoire pour la collaboration qu'ils ont bien voulu apporter au bon accomplissement de cette étude.

PREVISION DE LA SOLUBILITE DES POLYMERES :

APPLICATION A QUELQUES ACETOCHLORURES DE POLYVINYLE

S O M M A I R E

INTRODUCTION GENERALE

lère Partie : LA DENSITE D'ENERGIE COHESIVE ET LA SOLUBILITE DES SUBSTANCES MACROMOLECULAIRES

I - INTRODUCTION.....	3
II - DEFINITIONS : DENSITE D'ENERGIE COHESIVE - PARAMETRE DE SOLUBILITE.....	4
III - DIFFERENTS TYPES D'INTERACTIONS MOLECU- LAIRES.....	6
A - Forces de dispersion ou de London...	6
B - Forces d'orientation ou de Keesom...	7
C - Forces d'induction ou de Debye.....	10
D - Liaisons hydrogène.....	11
IV - ETUDE DE LA MISCIBILITE DES LIQUIDES....	12
A - Solutions idéales - Solutions régu- lières - Règle de miscibilité de Scatchard - Hildebrand.....	13
B - Ecart à la règle de la moyenne géo- métrique.....	15
1°) Influence de la polarité des solvants.....	15
2°) Influence des liaisons hydro- gène.....	17
C - Détermination du paramètre de solubi- lité des liquides.....	18
V - LES SOLUTIONS MACROMOLECULAIRES.....	19
A - Théorie de Flory-Huggins - Paramètre d'interaction.....	19
B - Détermination du paramètre de solubi- lité des polymères.....	23
1°) Mesures expérimentales du paramè- tre de solubilité.....	23
2°) Calcul du paramètre de solubilité des polymères.....	24
VI - CRITIQUE DE LA NOTION DE PARAMETRE DE SOLU- BILITE - AMELIORATION A LUI APPORTER....	25

2ème Partie : REPRESENTATION TRIDIMENSIONNELLE DE LA
DENSITE D'ENERGIE COHESIVE : APPLICATION
AUX SYSTEMES BINAIRES POLYMERES-SOLVANT

I - INTRODUCTION.....	30
II - LES REPRESENTATIONS TRIDIMENSIONNELLES DE LA SOLUBILITE DES POLYMERES.....	30
A - Le modèle de Crowley et coll.....	30
B - Le modèle de Hansen.....	32
C - Le modèle de Teas.....	36
D - La représentation adoptée.....	37
III - APPLICATION A QUELQUES POLYMERES VINyliQUES	38
A - Les copolymères choisis.....	38
B - Solvants et mode opératoire.....	40
C - Résultats et discussions.....	41
IV - RELATIONS ENTRE LES OBSERVATIONS FAITES EN SOLUTION CONCENTREE ET LES PROPRIETES DES SOLUTIONS DILUEES.....	42
A - La notion de viscosité intrinsèque...	42
B - Mesures et résultats.....	46
1°) Mode opératoire.....	46
2°) Résultats obtenus.....	47
C - Les problèmes de solvation.....	50
V - UTILISATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....	52
A - Etude expérimentale : résultats.....	53
1°) Préparation des phases station- naires.....	53
2°) Conditions opératoires.....	54
3°) Calculs.....	54
B - Discussion - Application à la solubi- lité d'un polymère.....	55
VI - CONCLUSION	59

3ème Partie : APPLICATION DE LA REPRESENTATION TRIDIMENSIONNELLE DE LA DENSITE D'ENERGIE COHESIVE AUX SYSTEMES CONSTITUES D'UN POLYMERE ET D'UN MELANGE DE NON-SOLVANTS

I - INTRODUCTION.....	60
II - CAS DES MELANGES BINAIRES DE SOLVANTS.....	61
A - Aspects théoriques.....	61
B - Le problème des interactions préférentielles.....	64
1°) Les mélanges de liquides.....	64
2°) Les interactions préférentielles polymère-solvant.....	65
C - Limites d'application choisies.....	67
III - APPLICATION AUX COPOLYMERES A et B.....	69
A - Etude en solution concentrée.....	69
1°) Choix des mélanges.....	69
2°) Mode opératoire.....	71
3°) Résultats.....	72
B - Mesures de viscosité inhérente.....	72
IV - CONCLUSION.....	74

4ème Partie : PREVISION DE LA SOLUBILITE DES COPOLYMERES PAR LE CALCUL

I - INTRODUCTION.....	76
II - CALCUL DES PARAMETRES DE SOLUBILITE DES POLYMERES.....	76
A - Principe de la méthode.....	76
B - Application aux copolymères A et B.....	79
C - Confrontation avec l'expérience.....	81
III - CALCUL DU PARAMETRE D'INTERACTION DE FLORY-HUGGINS.....	82
A - Le terme entropique et le terme enthalpique.....	82
B - Calcul du terme enthalpique.....	82
C - Analogie du mode de calcul proposé avec la formule de Stockmayer.....	86
IV - CALCUL POUR LES SOLVANTS SIMPLES.....	90

V - TRAITEMENT DES MELANGES DE NON-SOLVANTS.....	95
A - Généralités - Méthode de calcul - Mélanges étudiés.....	95
B - Résultats - Confrontation avec l'expé- rience.....	97
VI - CONCLUSION.....	103
CONCLUSION GENERALE.....	105
BIBLIOGRAPHIE.....	107

INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des polymères a pris, dans de nombreux domaines, un essor tel que l'étude de leur comportement vis-à-vis des solvants organiques présente un intérêt considérable aussi bien sur les plans pratique que théorique.

Le but de la présente étude est de rechercher et d'analyser les méthodes qui permettent, en utilisant la notion de paramètre de solubilité, d'apprécier, d'une façon non-empirique, le pouvoir solvant de liquides organiques et de leurs combinaisons vis-à-vis de polymères amorphes.

Elle se subdivise en trois grands chapitres:

1°- le premier traite essentiellement de la notion de densité d'énergie cohésive et de paramètre de solubilité. Après en avoir fait ressortir les insuffisances dans la prévision de la solubilité des polymères, il apparaît nécessaire de décomposer ces grandeurs en plusieurs parties tenant compte des diverses interactions moléculaires (1ère Partie).

2°- le second consiste à choisir, parmi les représentations tridimensionnelles de la densité d'énergie cohésive, la plus satisfaisante au double point de vue théorique et pratique. Ensuite, dans le cas d'acétochlorures de polyvinyle, on confronte cette représentation avec l'expérience en examinant les résultats obtenus en solution concentrée et en solution diluée, aussi bien avec des solvants simples qu'avec des mélanges (2ème et 3ème Parties). /.

3° - le troisième est la recherche d'un mode de prévision de la solubilité, uniquement par le calcul, sans essais pratiques préalables (4ème Partie).

lère Partie

LA DENSITE D'ENERGIE COHESIVE ET LA SOLUBILITE
DES SUBSTANCES MACROMOLECULAIRES

I- INTRODUCTION -

L'étude de la solubilité des polymères, au double point de vue pratique et théorique, continue de préoccuper de nombreux chercheurs. Si l'on se réfère aux ouvrages technologiques traitant de l'utilisation des solvants, en vue de préparer des films et des vernis, on constate que, le plus souvent, la seule règle directrice dans le choix du solvant le plus approprié pour une substance macromoléculaire donnée est l'empirisme. Cet empirisme, dans la plupart des cas, consiste en un essai pur et simple de dissolution. Vu le nombre infini de combinaisons de solvants possibles, cette méthode n'a aucun caractère exhaustif étant donné l'impossibilité matérielle de réaliser tous les essais possibles.

Certes, on peut faire appel à la règle selon laquelle un solvant dissout le polymère avec lequel il a des analogies structurales mais cette règle est basée sur une longue expérience plus que sur une théorie précise et comporte des exceptions, si bien que sa validité n'est qu'approximative.

Toutefois, il est bon de noter que la complexité des substances macromoléculaires est en grande partie responsable des difficultés rencontrées:

- les macromolécules peuvent se présenter sous différents aspects selon qu'elles sont cristallines ou amorphes,

- leurs formes, leurs dimensions ainsi que leur flexibilité peuvent varier considérablement, d'où des ./,

comportements thermodynamiques différents.

- la nature des interactions polymère-solvant, polymère-polymère et solvant-solvant est à la fois multiple et complexe,

- enfin, les macromolécules présentent un caractère hétérogène dû à une polymolécularité plus ou moins large qui peut être doublée d'une hétérogénéité de composition dans le cas des copolymères.

Le problème qui se pose est le suivant. existe-t-il un moyen simple de déterminer, à partir d'un nombre restreint d'essais, parmi tous les corps liquides à température ordinaire et tous les mélanges susceptibles d'être obtenus à partir d'eux, ceux qui sont solvants d'un polymère? Afin d'essayer d'y parvenir, de nombreux auteurs, ont fait appel à la notion de densité d'énergie cohésive et de paramètre de solubilité introduite, à l'origine, par HILDEBRAND (1,3) et SCATCHARD (2). Dans un premier temps, nous allons examiner le bien-fondé et les limites de cette théorie, ainsi que la valeur pratique des résultats obtenus.

...

II- DEFINITIONS. DENSITE D'ENERGIE COHESIVE- PARAMETRE DE SOLUBILITE

Considérons deux molécules isolées. On peut représenter leur énergie potentielle d'interaction réciproque (P) par une équation du type LENNARD-JONES. Elle est la somme de deux termes, l'un attractif, proportionnel à l'inverse de la sixième puissance de la distance intermoléculaire (r), l'autre répulsif, inversement proportionnel à la douzième puissance de r.

$$P = - A \left[\frac{1}{r^6} - 0,5 \frac{\lambda^6}{r^{12}} \right]$$

où A est une constante d'interaction résultant de l'effet des forces intermoléculaires que nous passerons en revue plus loin - λ est la distance d'équilibre pour laquelle P est minimale et dépend de la taille, de la forme

/.

et du mode d'empilement des molécules.

L'énergie potentielle (U) d'une molécule entourée de n autres, aux distances r_i , i variant de 1 à n, est égale à la demi-somme des interactions entre cette molécule et toutes les autres, soit:

$$U = -0,5 A \sum_{r_i=0}^{r_i=\infty} n \left[\frac{1}{r_i^6} - 0,5 \frac{\lambda^6}{r_i^{12}} \right]$$

Pour N molécules, N étant le nombre d'Avogadro, nous aurons comme énergie potentielle.

$$E = N.U$$

La densité d'énergie cohésive est numériquement égale, mais de signe opposé, à l'énergie potentielle d'un cm³ de matière. Le paramètre de solubilité δ est égal à la racine carrée de la densité d'énergie cohésive

Nous avons

$$\delta^2 = - E/V \quad (V \text{ volume molaire})$$

Si la densité d'énergie cohésive est une mesure de l'intensité des interactions moléculaires au sein d'un matériau, elle ne fournit aucune indication sur la nature de ces interactions. Celles-ci se subdivisent en quatre grandes catégories.

- les forces de dispersion
- les forces d'orientation
- les forces d'induction
- les liaisons hydrogène

Les trois premières constituent ce que l'on appelle communément les forces de Van der Waals.

III- DIFFERENTS TYPES D'INTERACTIONS MOLECULAIRES -

Des discussions détaillées sur ces différents types de forces existent dans de nombreux ouvrages généraux, nous nous contenterons de citer celle de HILDEBRAND (3) et celle plus récente de GOOD (4).

A - Forces de dispersion ou de London

Elles ont été introduites par LONDON (5), d'où leur nom, pour expliquer les interactions entre molécules non polaires, interactions qui se produisent au niveau des atomes. L'explication qualitative la plus simple en a été donnée par HIRSCHFELDER (6).

"A chaque instant tous les électrons d'une molécule A ont une configuration bien déterminée, si bien que la molécule A possède alors un moment dipolaire instantané même si elle ne possède pas de moment dipolaire permanent. Ce moment dipolaire instantané de A induit un dipole dans la molécule B. L'interaction entre ces deux dipôles se traduit par une force d'attraction entre les deux molécules. Les forces de dispersion de la molécule sont alors égales à la somme de toutes les interactions instantanées dues aux différentes configurations que peuvent prendre les électrons dans la molécule".

Ces forces existent dans tous les composés; ce sont de loin les plus courantes mais aussi les plus importantes parmi les forces de Van der Waals. Pour la plupart des composés organiques usuels on observe que leur contribution à la cohésion du produit est de 70 à 100 %. Elles dépendent essentiellement du nombre total d'électrons mis en jeu et leur énergie est donnée par la formule:

$$U = -3/2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \times \frac{h\nu_{01} - h\nu_{02}}{h\nu_{01} + h\nu_{02}}$$

où α_1 et α_2 correspondent à la polarisabilité des molécules que nous définirons plus loin, r à leur distance.

ce, h à la constante de Planck et ν_0 à une fréquence caractéristique de chaque molécule. ν_0 peut être déterminée à partir de la dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence. Toutefois $h\nu_0$ est sensiblement égal au potentiel d'ionisation (I) de la molécule ce qui nous donne :

$$U = - \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

Les potentiels d'ionisation de nombreux composés ont été rassemblés par WATANABE (7) et les valeurs de leur polarisabilité par LANDOLT et BORNSTEIN (8). Les valeurs non disponibles de la polarisabilité peuvent être calculées à partir de l'indice de réfraction n , du volume molaire V et du nombre d'Avogadro N en utilisant la formule de LORENZ-LORENZ:

$$\alpha = \frac{3 V}{4 \pi N} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$

L'énergie de ce type d'interaction peut aller jusqu'à 10 Kcal/mole.

B - Forces d'orientation ou de Keesom

Il peut arriver que dans une molécule, en dehors de toute action d'un champ électrique extérieur, le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec celui des charges négatives. On dit alors que la molécule est polaire et qu'elle possède un moment dipolaire permanent μ , défini de la façon suivante:

$$\mu = q \times l$$

q est la valeur absolue de la charge électrique et l la distance qui sépare les centres de gravité des charges. L'unité de moment dipolaire est le Debye (D) qui est égal à 1×10^{-18} u.e.s. x cm.

Les moments dipolaires des molécules sont déterminés: ./.

1 - à partir de mesures de constante diélectrique de solutions diluées du composé dans des solvants non polaires.

2° - par des mesures de constante diélectrique en phase gazeuse.

La plupart des valeurs obtenues ont été rassemblées par Mac CLELLAN (9) .

Si la libre rotation des dipôles les uns par rapport aux autres existe, ils tendent à prendre, deux à deux, la configuration qui correspond au niveau énergétique le plus bas. On démontre qu'il s'agit de la configuration tête à queue pour laquelle l'énergie mise en jeu U est égale à

$$U = - \frac{2 \mu_1 \mu_2}{r^3}$$

μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des deux molécules et r la distance qui sépare le centre des deux dipôles.

Toutefois, si l'énergie U est faible, l'orientation mutuelle des deux dipôles peut être détruite par les chocs moléculaires dus à l'agitation thermique. L'énergie cinétique moyenne due à cette agitation est sensiblement égale à KT où K est la constante de Boltzman et T la température absolue. Si KT est supérieur à U , l'agitation thermique devient prépondérante et l'énergie moyenne U' de toutes les configurations possibles est alors, selon KEESOM (10):

$$U' = - \frac{2}{3KT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{r^6}$$

Quand une molécule contient deux ou plusieurs groupes polaires son moment dipolaire résultant est la somme vectorielle des moments dipolaires de chaque groupe. Ce moment dipolaire μ est accessible, comme nous l'avons vu, par des mesures de constante diélectrique en solution diluée, mais cette valeur de μ ne permet pas toujours,

en solution concentrée ou en présence de molécules polaires d'une autre espèce, de rendre compte des énergies mises en jeu. Les exemples suivants (4) en témoignent:

a) le 1-2 dichloréthane ($\mu = 1,75$ D) en présence d'autres molécules se comporte comme deux groupes C-Cl juxtaposés. Il se rapproche alors du monochloroéthane ($\mu = 2,0$ D).

b) le 1-4 dichlorobenzène ($\mu = 0$) possède deux atomes de chlore suffisamment éloignés l'un de l'autre, ce qui fait qu'en solution il a un comportement voisin de celui du chlorobenzène ($\mu = 1,6$ D).

Egalement, si l'on désire aller plus avant, il est nécessaire de pouvoir localiser le dipole à l'intérieur de la molécule afin de savoir s'il est "enterré" ou "en surface" ce qui permet d'expliquer des différences de comportement telles que celles que l'on peut observer entre le nitrométhane ($\mu = 3,1$ D) et le nitrobenzène ($\mu = 3,9$ D). Dans le premier cas le dipole est situé dans la liaison N-O, alors que dans le second cas il se trouve quelque part au centre du noyau benzénique.

D'autre part, l'énergie d'interaction dipole-dipole, calculée à l'aide des formules ci-dessus, correspond à des interactions bimoléculaires avec possibilité de libre rotation. Or, dans la réalité, une molécule peut être entourée par dix ou douze autres, toutes réagissant les unes sur les autres. Les forces d'interaction sont alors fortement tributaires de l'orientation spatiale des dipôles, ce qui empêche alors leur libre rotation, comme l'ont montré des études en spectroscopie infra-rouge. Ceci nous conduit à penser que la configuration la plus stable, pour un nombre de molécules supérieur à deux, ne correspond pas obligatoirement à celle du modèle bimoléculaire

./

proposé

L'énergie de ce type d'interaction peut aller jusqu'à 5 Kcal/mole

C - Forces d'induction ou de Debye

Dans une molécule non polaire, les centres de gravité des charges positives et négatives coïncident. Cependant, sous l'action d'un champ électrique extérieur, par suite du déplacement dans deux directions opposées de ces charges, la molécule peut acquérir un moment dipolaire induit μ_i qui a pour valeur

$$\mu_i = E \alpha$$

α est la polarisabilité de la molécule et E l'intensité du champ électrique perçu par cette molécule. Ce champ électrique E peut être créé par le dipole d'une molécule polaire. Il y a polarisation par induction et apparition d'un nouveau moment dipolaire d'où attraction entre les deux molécules- DEBYE (11) a donné l'expression de cette énergie d'interaction :

$$U = - \frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

Dans le cas où les deux molécules ont chacune un moment dipolaire permanent, μ_1 , induit par la molécule 1 dans la molécule 2, se superpose purement et simplement à μ_2 selon l'égalité vectorielle

$$\mu_{\text{résultant}} = \mu_1 + \mu_2 \quad \text{et réciproquement}$$

L'énergie d'interaction a alors pour valeur:

$$U = \frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{r^6}$$

L'énergie mise en jeu dans ce type d'interaction est très faible, de l'ordre de 0,5 Kcal/mole.

D - Liaisons hydrogène

Cette forme d'attraction intermoléculaire a été, pour la première fois, mise en évidence par LATIMER et RHODEBUSH (12) en 1920. PIMENTEL et Mac CLELLAN (13), en 1960, ont passé en revue la majorité des publications scientifiques traitant de ce sujet. L'aspect théorique en a été récemment examiné par COULSON (14). Ce type d'interaction se produit lorsque, dans une molécule, un atome électronégatif (O, Cl, F, N) ou bien un groupe, également électronégatif, tel que $C-Cl_3$ ou CN, est relié à un atome d'hydrogène. L'atome électronégatif polarise le nuage électronique de la molécule attirant à lui les électrons et découvrant ainsi le proton qui aura alors tendance à s'associer avec le groupement électronégatif le plus proche, situé dans une molécule voisine ou bien dans la même molécule. C'est le cas de l'eau, de l'acide fluorhydrique, des alcools, des phénols, des amines primaires et secondaires et des acides carboxyliques.

L'énergie d'une liaison hydrogène peut atteindre jusqu'à 12 Kcal, ce qui la place, sur le plan intensité, entre les forces de Van der Waals et les liaisons purement chimiques et ceci d'autant plus qu'il y a "accrochage" entre molécules par des groupements ou atomes bien définis.

Des liaisons du type hydrogène peuvent également se produire entre molécules d'espèces différentes dont l'une peut avoir un atome déficitaire en électrons et l'autre un doublet électronique libre. Un exemple classique est celui du mélange acétone-chloroforme (3). Toutefois, cela n'est possible que si on mélange un liquide donneur de protons avec un autre qui, lui, est accepteur de protons. Mais l'intensité de cette interaction n'est pas aisée à évaluer, comme nous le verrons plus loin, car il faudrait pouvoir chiffrer le pouvoir donneur et accepteur

./.

des molécules, de même que les incidences éventuelles de l'encombrement stérique au voisinage du site actif.

Ainsi, selon leur aptitude à donner des liaisons hydrogène, on peut classer les solvants en quatre catégories distinctes (13)

- 1) les solvants qui ne donnent pas de liaison hydrogène, tels que CS_2 ou CCl_4 .
- 2) les solvants mixtes, à la fois donneurs et accepteurs de protons, qui sont fortement auto-associés et dont nous avons donné la liste plus haut.
- 3) les solvants qui sont donneurs de protons (cas des dérivés polyhalogénés tels que le chloroforme).
- 4) les solvants se comportant comme accepteurs de protons, tels que cétones, aldéhydes, éthers, esters, amines tertiaires. Des études récentes (13,15) ont montré qu'on pouvait également rattacher à cette catégorie les composés aromatiques pour lesquels l'accepteur de protons serait le nuage d'électrons π du noyau benzénique.

IV- ETUDE DE LA MISCIBILITE DES LIQUIDES (2,3,16,17)

Lorsqu'on mélange deux liquides, l'environnement des molécules de chaque espèce se trouve modifié, ce qui amène une variation de leur énergie potentielle, compensée par la chaleur de mélange. Toutefois, le mélange n'est possible, comme dans tout processus physico-chimique donné, que si l'énergie libre de l'ensemble du système qui doit évoluer diminue, c'est-à-dire si la variation d'énergie libre ΔG est négative. ΔG s'exprime en fonction de la variation d'enthalpie ΔH (chaleur de mélange) et de la variation d'entropie ΔS

prises en jeu dans le processus, suivant l'expression classique :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (T = \text{température absolue})$$

A - Solutions idéales - Solutions régulières -
Règle de miscibilité de Scatchard-Hildebrand

Le cas le plus simple est celui où le mélange de deux liquides, ayant des dimensions moléculaires et des énergies d'interactions très voisines, s'effectue, à température et pression constantes, sans changement de volume et avec une chaleur de mélange nulle. On dit, dans ce cas particulier, que l'on a affaire à une solution idéale. Il est aisé de montrer qu'une telle solution suit la loi de Raoult relative aux variations de pressions de vapeur partielles; c'est-à-dire que, dans un mélange, la pression de vapeur p_i d'un des constituants est proportionnelle à sa fraction molaire ϕ_i :

$$p_i = p_i^0 \phi_i$$

Le facteur de proportionnalité, p_i^0 , est évidemment la tension de vapeur du constituant pur, puisque, pour celui-ci ($\phi_i = 1$) on retrouve $p_i = p_i^0$

Dans ce cas particulier, la variation d'entropie, résultant du mélange des deux composés, peut être calculée à l'aide de la thermodynamique statistique qui fait intervenir le nombre de façons dont les molécules peuvent être disposées dans une solution. Si n_1 et n_2 sont les nombres de moles des constituants d'un mélange binaire et ϕ_1, ϕ_2 les fractions molaires respectives, on aboutit à :

$$\Delta S = - R (n_1 \text{ Log } \phi_1 + n_2 \text{ Log } \phi_2)$$

et, comme ΔH est nul, à

$$\Delta G = RT (n_1 \text{ Log } \phi_1 + n_2 \text{ Log } \phi_2)$$

Dans la réalité, on ne connaît que quelques exemples de solutions se conduisant idéalement (cas du mélange benzène-naphtalène ou benzène-toluène), dans les autres cas, on note un écart à la loi de Raoult, soit positif, soit négatif . .

Pour ces derniers, bien que ΔH ne soit plus nul, une approche intéressante consiste à supposer que la méthode de calcul de ΔS , utilisée pour la solution idéale, reste valable. Une telle solution, plus compliquée que la solution idéale, est dite solution régulière. Selon SCATCHARD et HILDEBRAND (2, 3, 16), le calcul de ΔH est alors possible moyennant toutefois quelques hypothèses restrictives, à savoir

1) les forces d'interaction sont centrales et additives, les molécules étant assimilées à des sphères. L'énergie mise en jeu entre deux molécules n'est pas influencée par la présence des autres .

2) le mélange se fait au hasard, aucune association 1-1, 2-2 ou 1-2 n'étant préférentielle .

3) le mélange se fait sans variation de volume .

4) les volumes molaires des deux composants sont voisins .

5) la règle dite de "la moyenne géométrique" s'applique au mélange: ainsi, lorsqu'on mélange un liquide 1 avec un liquide 2, on détruit des interactions 1-1 (énergie U_{11}) et 2-2 (énergie U_{22}) pour former des interactions 1-2 (énergie U_{12}) et l'on doit avoir.

$$U_{12} = (U_{11} \cdot U_{22})^{1/2}$$

La chaleur de mélange mise en jeu, servant à compenser la variation d'énergie potentielle du système, est proportionnelle à la quantité, $U_{11} + U_{22} - 2 U_{12}$, qui, en s'aidant de la règle de la moyenne géométrique peut se mettre sous la forme:

./.

$$U_{11} + U_{22} - 2 (U_{11} U_{22})^{1/2} = (U_{11}^{1/2} - U_{22}^{1/2})^2$$

D'après les hypothèses restrictives énoncées ci-dessus, les volumes molaires des deux composants devant être voisins, on peut remplacer $U_{11}^{1/2}$ et $U_{22}^{1/2}$ par les paramètres de solubilité, δ_1 et δ_2 , des deux constituants ce qui nous donne une chaleur de mélange proportionnelle à la quantité $(\delta_1 - \delta_2)^2$.

L'expression de la chaleur de mélange de n_1 moles de 1 (volume molaire V_1) avec n_2 moles de 2 (volume molaire V_2) est la suivante d'après SCATCHARD et HILDEBRAND (2,3,16):

$$\Delta H = v_1 v_2 (n_1 V_1 + n_2 V_2) (\delta_1 - \delta_2)^2$$

où v_1 et v_2 sont les fractions volumiques des deux constituants.

D'après cette équation, la chaleur de mélange ne peut être que positive (processus endothermique), ce qui oblige à abandonner les mélanges se faisant particulièrement bien mais qui donnent un écart négatif à la loi de Raoult (mélanges exothermiques). ΔH étant positif, le mélange se fera d'autant mieux que cette quantité sera la plus petite possible, c'est-à-dire lorsque δ_1 et δ_2 seront voisins. Un calcul très approximatif, basé sur les données expérimentales courantes et où l'on suppose les volumes molaires voisins, montre que les paramètres de solubilité ne doivent pas différer de plus de 3 à 4 unités.

B - Ecart à la règle de la moyenne géométrique

1 - Influence de la polarité des solvants (18)

Voyons dans quelles conditions la règle de la moyenne géométrique s'applique. L'énergie mise en jeu entre deux molécules (U_{12}) dépend, comme nous l'avons vu lors de la discussion sur les interactions moléculai-

res des forces de dispersion, des interactions polaires, des phénomènes d'induction ainsi que des interactions spécifiques telles que les phénomènes d'association par liaison hydrogène. Si nous laissons de côté les interactions spécifiques, l'énergie d'interaction U_{12} est égale à la quantité:

$$U_{12} = \left(\frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 KT} + \frac{3 I_1 I_2 \alpha_1 \alpha_2}{2 (I_1 + I_2)} + \alpha_1 \mu_2 + \alpha_2 \mu_1 \right) \frac{1}{r^6}$$

Si la règle de la moyenne géométrique s'applique la quantité $\xi = \frac{U_{12}}{(U_{11} \cdot U_{22})^{1/2}}$ reliant les énergies d'interaction entre molécules semblables (U_{11} et U_{22}) et molécules dissemblables (U_{12}) doit être égale à l'unité.

Lorsque les molécules ne sont pas polaires ($\mu_1 = \mu_2 = 0$) ξ se réduit à

$$\xi = \frac{2(I_1 I_2)^{1/2}}{I_1 + I_2}$$

I , potentiel d'ionisation, pouvant varier de 8,5 à 11,4 eV, nous avons ξ compris entre 0,975 et 1, ce qui montre que la règle de la moyenne géométrique s'applique aux forces de dispersion. Il en serait de même pour les forces d'orientation, si elles étaient seules ($\alpha_1 = \alpha_2 = 0$) mais nous avons, en même temps, affaire aux forces d'induction que l'on ne doit pas négliger. WALKER (19) a modifié, en tenant compte de ξ , l'expression de la chaleur de mélange de SCATCHARD-HILDEBRAND qui s'écrit, alors, sous la forme plus générale:

$$\Delta H = K \left[\delta_1^2 + \delta_2^2 - 2 \xi \delta_1 \delta_2 \right] = K \left[(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2(1 - \xi) \delta_1 \delta_2 \right]$$

le cas $\xi = 1$ n'étant plus qu'un cas particulier.

GARDON (18) décrit une méthode de calcul de ξ

/

Les déviations apportées par la polarité sont plus importantes que les différences de volume molaire entre composés (20) si bien que la règle de la miscibilité ne s'applique bien que pour les composés non polaires ou du moins faiblement polaires.

2 - Influence des liaisons hydrogène

Bien que la règle de la miscibilité ne s'applique qu'au cas où la chaleur de mélange est positive (processus endothermique) il peut arriver, néanmoins, que cette chaleur soit négative si l'on mélange des composés pouvant donner, entre eux, des liaisons hydrogène (processus exothermique). SMALL (21) a proposé une formule permettant d'évaluer la contribution des liaisons hydrogène qui peuvent se former, à la chaleur de mélange, en faisant intervenir le pouvoir accepteur (A) et donneur (D) de protons des solvants

$$\Delta H_h = v_1 v_2 (A_1 - A_2)(D_1 - D_2)$$

A et D n'étant pratiquement pas accessibles, cette équation n'a qu'une valeur qualitative, mais elle n'en permet pas moins, a priori, certaines prévisions: ainsi si l'on mélange un accepteur ($A_1 \neq 0$, $D_1 = 0$) avec un donneur de protons ($A_2 = 0$, $D_2 \neq 0$) nous aurons une valeur de $\Delta H_h < 0$ favorable à la miscibilité, inversement, si on mélange un alcool, liquide autoassocié ($A_1 \neq 0$, $D_1 \neq 0$), avec un hydrocarbure ($A_2 = 0$, $D_2 = 0$) ΔH_h sera positif ce qui pourra conduire jusqu'à la non-miscibilité. Par contre, si on mélange deux liquides autoassociés par exemple, on ne peut prédire le signe de ΔH_h . Toujours est-il que, le plus souvent, ce sont les liaisons hydrogène, plutôt que les interactions polaires, qui font que la règle des mélanges s'applique mal ou pas du tout

C - Détermination du paramètre de solubilité des liquides

Afin de pouvoir utiliser la règle de miscibilité avec profit, il est nécessaire de déterminer le paramètre de solubilité des liquides avec précision.

La vaporisation d'une substance est un processus qui consiste à transporter toutes les molécules de leur distance d'équilibre à une distance infinie, de façon à ce que leur énergie potentielle, qui est égale à l'énergie cohésive mais de signe opposé, s'annule. La chaleur de vaporisation molaire, ΔH_v , sert à la fois à compenser la perte d'énergie potentielle et le travail d'expansion de la vapeur qui, pour un gaz parfait, est égal à RT . Nous avons alors:

$$\zeta^2 = \frac{\Delta H_v - RT}{V} \quad (V \text{ volume molaire})$$

d'où un moyen d'accéder à ζ connaissant ΔH_v

Les chaleurs de vaporisation peuvent être déterminées de différentes façons.

1° - par mesure calorimétrique directe. Ce procédé est laborieux et on ne dispose que d'un nombre de données expérimentales limité. De plus, ces données, obtenues à la température de vaporisation du produit, doivent être corrigées pour obtenir ΔH_v à température ambiante. Généralement pour faire cette correction on utilise des formules empiriques (22).

2° - par le calcul, à l'aide de l'équation de Clausius-Clapeyron qui donne la variation de tension de vapeur saturante en fonction de la température.

3° - à l'aide de la formule empirique de Hildebrand donnant ΔH_v à 25°C en fonction de la température d'ébullition du solvant (T) exprimée en degrés K.

$$\Delta H_v = - 2950 + 23,7 T + 0,020 T^2$$

Cette règle s'applique, d'une façon satisfaisante, aux hydrocarbures, aux dérivés halogénés ainsi qu'aux esters (3).

4° - par la méthode de BONDI (23) à partir de la contribution apportée à ΔH_v par chaque groupement dans la molécule, que nous ne citerons que pour mémoire car S^2 peut être calculée directement par la méthode de SMALL (21) dont nous discuterons dans le cas des polymères.

Les autres méthodes d'accès à S^2 ne se servant pas de ΔH_v , bien qu'utilisables, sont moins sûres, nous en indiquerons quelques-unes: à partir de la tension superficielle du liquide, de son indice de réfraction (24,25) ou d'autres grandeurs physiques auxquelles S est également relié (3,26). Des tables assez complètes donnant les valeurs de S pour la majorité des solvants usuels ont été publiées (18,27,28).

V- LES SOLUTIONS MACROMOLECULAIRES (29).

A- Théorie de Flory-Huggins-Paramètre d'interaction χ

Lorsque les molécules en présence ont des différences de tailles trop importantes la méthode de calcul de l'entropie de mélange, vue précédemment, n'est plus valable, même si la dissolution est athermique. Dans ce cas, on considère que la solution est analogue à un réseau cristallin dans lequel chaque molécule occupe, selon son espèce, un ou plusieurs sites (30). MEYER (31) a étudié les conditions dans lesquelles la même méthode peut être étendue à des solutions de molécules caténiformes occupant un grand nombre x de sites du réseau. Simultanément, FLORY (32,33) et HUGGINS (34,35)

publiaient, pour les solutions macromoléculaires, les résultats de ce calcul dont ils donnaient peu après les développements. Comme précédemment, on suppose, d'une part, qu'il n'existe aucune interaction préférentielle entre les différents constituants et, d'autre part, que toutes les macromolécules possèdent la même masse moléculaire, c'est-à-dire le même nombre de segments occupant le même nombre x de sites du réseau. Ce mode de calcul peut être étendu aux substances polymacromoléculaires, comme l'ont montré SCOTT et MAGAT (36), à condition de considérer la longueur moyenne des chaînes. On aboutit, pour l'énergie libre de dilution du polymère 2 dans le solvant 1, à l'expression suivante :

$$\Delta G = - RT \left[\text{Log} (1 - \phi_2) + \left(1 + \frac{1}{m}\right) \phi_2 + \left(\frac{1 - 1/m}{z} + \frac{\alpha}{RT}\right) \phi_2^2 \right]$$

où ϕ_2 est la fraction volumique du polymère dans la solution, z le nombre de molécules du solvant en contact avec chacun des segments macromoléculaires et m le nombre moyen de segments dans chaque macromolécule. Le coefficient de ϕ_2^2 est une constante que l'on appelle paramètre d'interaction (χ) de FLORY-HUGGINS et qui est caractéristique d'un couple polymère-solvant.

Ce coefficient χ est très intéressant car on peut l'atteindre expérimentalement, soit par des mesures de tension de vapeur de la solution du polymère (37, 38), soit par des mesures de pression osmotique (3), mais ces déterminations sont délicates et laborieuses.

Dans la pratique, on constate que, dans la majorité des cas, χ est compris entre 0,2 et 0,6 (39) ce qui est assez bien en accord avec la théorie qui prédit qu'il y a seulement solubilisation si χ est inférieur ou égal à une valeur critique χ_c

$$\chi_c = 0,5 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{m}}\right)^2$$

./.

Pour m grand, cas de la plupart des macromolécules, χ_c est sensiblement égal à 0,5. Si χ est supérieur à χ_c , il y a séparation en deux phases, l'une très diluée, l'autre très concentrée en polymère. Cette séparation en deux phases est bien connue et les propriétés de la phase concentrée ou coacervat ont été étudiées avec soin par de nombreux auteurs. χ est la somme de deux termes, l'un entropique χ_s , l'autre enthalpique χ_h

$$\chi = \chi_s + \chi_h$$

$$\text{avec } \chi_s = \frac{1 - 1/m}{z} \quad \text{et} \quad \chi_h = \frac{\alpha}{RT}$$

Si l'on veut prédire le comportement d'un système polymère-solvant, il est nécessaire de pouvoir évaluer χ a priori. Partant des travaux de GEE (37) MAGAT (40) a exprimé α en fonction de la chaleur de mélange du polymère dans le solvant en faisant appel à une expression analogue à celle utilisée par HILDEBRAND et SCATCHARD pour la miscibilité des liquides, d'où :

$$\chi = \left(\frac{1 - 1/m}{z} \right) + \frac{K(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} V_1$$

où δ_1 et δ_2 sont les paramètres de solubilité du solvant et du polymère et V_1 le volume molaire du solvant. K est une constante qui dépend du couple polymère-solvant ou tout au moins de la nature du solvant, c'est-à-dire de sa polarité. K est égal à 1 pour un solvant non polaire et est supérieur à 1 pour des polymères et des solvants polaires. Quel que soit le solvant, le terme entropique est sensiblement constant, ce qui fait que le terme enthalpique conditionne la solubilité, χ étant d'autant plus faible que δ_1 est plus voisin de δ_2 - MAGAT (40) prend χ_s égal à 0,27, plus récemment, des

auteurs ont pris comme valeur 0,34 (41). Cette valeur arbitraire donnée à χ_s n'a qu'un caractère empirique car, pour un système donné, χ_s et χ_h ne sont pas des constantes ; χ_s diminue avec la concentration en polymère alors que χ_h augmente, leur somme restant le plus souvent sensiblement constante (37, 38). A des concentrations relativement élevées, les macromolécules peuvent réagir les unes sur les autres par enchevêtrement ou par attraction chimique, de façon à produire des agrégats, diminuant ainsi le nombre des particules et accroissant leur volume, d'où une décroissance de l'entropie de dissolution (42).

La règle de la **solubilité** selon MAGAT (40) est alors la suivante : "pour qu'une dissolution soit possible, les densités d'énergie cohésive du polymère et du solvant devront être d'autant plus proches que le polymère sera plus polaire".

Un calcul très approximatif, comme dans le cas des mélanges de liquides, conduit, pour la quantité ($\delta_1 - \delta_2$), à une valeur limite voisine de une unité, l'expérience montrant d'ailleurs que cette valeur peut s'avérer un peu forte dans certains cas.

Avant d'aller plus avant, nous devons remarquer que des perfectionnements ont été apportés aux théories que nous venons de développer (43, 44, 45, 46) et qu'il existe d'autres théories, plus récentes et plus complètes, sur la solubilité des polymères, telles que celles de MARON (47), PRIGOGINE (48) ou YAMAKAWA (49), donnant une représentation plus fidèle de la réalité avec, en contrepartie, une utilisation pratique bien souvent impossible, car elles nécessitent l'utilisation de constantes bien souvent inaccessibles.

B - Détermination du paramètre de solubilité des polymères (δ)

On peut accéder à cette grandeur, nécessaire à la détermination des solubilités, soit par des mesures expérimentales, soit par le calcul.

1°) - Mesures expérimentales du paramètre de solubilité

Les polymères n'étant pas volatils, il n'est donc pas possible de déterminer directement δ à partir de leur chaleur de vaporisation, comme on le fait pour les liquides. Actuellement, la seule façon d'accéder à δ , expérimentalement, est d'étudier les interactions du polymère avec une série de solvants dont les paramètres de solubilité sont connus. On peut citer trois méthodes :

a) on étudie le gonflement d'un polymère réticulé dans une série de solvants. Le paramètre de solubilité du polymère est alors égal à celui du solvant qui le gonfle le plus (50, 51). La réticulation peut être provoquée par incorporation, lors de la synthèse, de faibles quantités de monomère difonctionnel, tel que le divinylbenzène, ou bien, après synthèse, par vulcanisation ou irradiation. δ obtenu dépend du degré de réticulation, aussi la méthode ne s'applique-t-elle bien que pour les polymères faiblement réticulés.

b) on mesure la viscosité intrinsèque $[\eta]$ du polymère dans une série de solvants ; δ est égal au paramètre de solubilité du solvant donnant la valeur de $[\eta]$ la plus élevée (52).

c) on peut également utiliser une méthode turbidimétrique (53, 54) dans laquelle on utilise la valeur limite de χ , au seuil de précipitation, exprimée en fonction des paramètres de solubilité du polymère et du mélange solvant.

Toutes ces méthodes sont plus ou moins tributaires des solvants utilisés suivant qu'ils sont plus ou moins polaires et ont tendance à donner des liaisons hydrogène, ce qui fait que les valeurs obtenues pour δ peuvent légèrement varier suivant les séries de solvants considérées (55). Par contre, la masse moléculaire semble pratiquement sans influence sur le paramètre de solubilité (56).

2°) - Calcul du paramètre de solubilité des polymères

Cette méthode, due à SMALL (21), est particulièrement intéressante car elle ne requiert aucun essai pratique préalable. Lorsque la règle de miscibilité des liquides de SCATCHARD - HILDEBRAND s'applique, l'énergie cohésive E d'un mélange de n_1 molécules d'un liquide 1 de volume molaire V_1 , d'énergie cohésive E_1 et de n_2 molécules d'un liquide 2 de volume molaire V_2 et d'énergie cohésive E_2 , peut s'écrire de la façon suivante :

$$E^{1/2} (n_1 V_1 + n_2 V_2)^{1/2} = n_1 (E_1 V_1)^{1/2} + n_2 (E_2 V_2)^{1/2}$$

On a donc additivité des quantités partielles $(E_1 V_1)^{1/2}$. SMALL considère que cette additivité doit subsister à l'intérieur d'une molécule pour les différents groupes constitutifs et ceci d'autant plus que SCATCHARD (24) a montré que, pour différentes séries d'homologues, $(EV)^{1/2}$ variait linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone. Partant des valeurs connues de la densité d'énergie cohésive des liquides, SMALL (21) a calculé les quantités $(EV)^{1/2}$ pour les différents groupements des molécules ; il les appelle constantes d'attractions molaires ("molar attraction constants"). Pour un polymère, nous aurons :

$$\delta = \frac{(\sum F)}{V} = \frac{d (\sum F)}{M}$$

où V est le volume molaire, d la densité et M la masse molaire d'un motif monomère du polymère et ΣF la somme des constantes d'attractions molaires correspondantes.

De nombreux δ , calculés par cette méthode, pour différents polymères, sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales obtenues. Ceci est pleinement valable pour les polymères dont les motifs sont à base d'hydrocarbures, d'esters ou de dérivés halogénés. Lorsque la polarité et surtout les liaisons hydrogène deviennent trop importantes, une certaine prudence est de rigueur ; c'est notamment le cas lorsqu'interviennent des groupes OH, NO₂, CN ou CONH₂. Récemment, des auteurs (57) ont effectué une tentative afin d'obtenir une détermination plus précise des contributions de groupes.

GARDON (18) a publié une liste complète des δ de nombreux polymères déterminés par les différentes méthodes décrites ci-dessus.

VI - CRITIQUE DE LA NOTION DE PARAMETRE DE SOLUBILITE - AMELIORATIONS A LUI APPORTER

Un examen approfondi des résultats obtenus, dans la prévision de la solubilité des polymères à l'aide du paramètre de solubilité, a été fait par divers auteurs (18, 26, 58, 59).

On constate, en examinant les listes de valeurs du paramètre de solubilité des solvants dont nous disposons (18, 27), que celui-ci peut varier de 5,2 (perfluorobutane), à 17,8 (formamide), sans tenir compte de l'eau ($\delta = 23,5$) qui est un solvant dont les propriétés sont particulières. Bien que la majorité des solvants se rassemble dans le domaine allant de 8 à 10, tout classement à partir du seul paramètre de solubilité est parfaitement arbitraire, ce qui peut s'expliquer en fonction des règles empiriques (58) suivantes :

δ a tendance à croître avec le degré d'oxydation de la fonction, sauf pour les halogénures où la règle est inversée, avec la polarité de la molécule, sa tendance à donner des liaisons hydrogène et la cyclisation des chaînes, surtout dans le cas des composés aromatiques. Par contre, il tend à diminuer, pour tous les autres corps que les hydrocarbures, en fonction de l'allongement de la chaîne aliphatique. Ceci est à l'origine du désordre mentionné ci-dessus. Généralement, quel que soit le classement envisagé, la connaissance du seul paramètre de solubilité ne permet pas toujours de préciser avec certitude s'il y aura ou non solubilité (60, 61, 62). Disons que la probabilité pour qu'un corps donné soit solvant d'une substance macromoléculaire est plus grande si la différence de leurs paramètres de solubilité ne dépasse pas 0,5, que si elle est supérieure à cette valeur.

Les raisons de cet échec partiel du paramètre de solubilité peuvent être multiples :

- les paramètres de solubilité sont obtenus par voie expérimentale et leur détermination peut être entachée d'erreur
- dans la règle énoncée par MAGAT, on ne tient compte que de la contribution endothermique à la chaleur de mélange, on néglige les contributions exothermiques qui sont pourtant favorables à la dissolution
- les approximations d'ordre physique, faites en vue de rendre possible le calcul de la chaleur de mélange sont à l'origine de ce désaccord. En effet, on n'a pas toujours le droit de négliger les interactions spécifiques polymère-polymère et polymère-solvant.

Examinons d'abord le cas des interactions spécifiques polymère-polymère qui peuvent se produire à l'état solide (polymères cristallins) ou en solution (associations entre macromolécules) :

1°) - les raisonnements valables pour un polymère amorphe, assimilable à un liquide, ne peuvent pas être étendus, sans précaution spéciale, à un polymère cristallin. Le processus total de dissolution comprend alors le passage, pour le polymère, de l'état cristallin à l'état amorphe, phénomène dit de fusion, qui précède le phénomène de dissolution propre. Aussi, dans l'expression générale de ΔG , rendant compte du processus global, il faut faire intervenir la somme de deux variations d'énergie libre : ΔG_f correspondant à la fusion et ΔG_m à la dissolution, ce qui donne :

$$\Delta G = \Delta G_f + \Delta G_m$$

$$\text{et } \Delta G = (\Delta H_f + \Delta H_m) - T (\Delta S_f + \Delta S_m)$$

Nous devons avoir $\Delta G < 0$. Or, en-dessous de la température de fusion du polymère, nous avons obligatoirement $\Delta G_f > 0$, ce qui implique pour ΔG_m d'être négatif et, en valeur absolue, supérieur à ΔG_f , c'est-à-dire

$$T \Delta S_m - \Delta H_m > \Delta H_f - T \Delta S_f$$

A des températures suffisamment basses, ce ne sera jamais le cas, le polymère cristallin sera donc insoluble.

2°) - à l'état dissous, des interactions entre macromolécules peuvent subsister, surtout en solution concentrée, si bien que ΔH_m et ΔS_m se trouvent modifiées. Cette variation, loin d'être négligeable, explique pourquoi χ_s et χ_h peuvent varier avec la concentration, ce que la théorie ne permettait pas de prévoir.

Les interactions spécifiques polymère-solvant, conduisant aux phénomènes de solvation, sont de leur côté particulièrement importantes. Leur processus, exothermique, facilite la dissolution. Nous reviendrons plus en détail, dans la suite de cet exposé, sur ces phénomènes qui se manifestent d'une façon d'autant plus accentuée que les molécules ou les groupements entrant en jeu portent des motifs polaires. Dans le cas de polymères cristallins, c'est uniquement grâce à des phénomènes de solvation (formation de liaisons hydrogène entre polymère et solvant) que leur solubilité devient possible ; c'est le cas du triacétate de cellulose et du polytéréphtalate d'éthylène glycol entre autres. De la même façon, l'insolubilité du polytétrafluoréthylène cristallin s'explique par le fait que sa molécule ne possède aucun groupe favorisant la solvation.

Ainsi, même si on laisse de côté le cas particulier des interactions spécifiques que nous venons d'évoquer, il s'est avéré, à l'usage, que la seule notion de paramètre de solubilité n'était pas suffisante et qu'il fallait lui adjoindre un ou plusieurs paramètres tenant compte de la polarité et de l'aptitude des solvants à donner des liaisons hydrogène. BURRELL (62, 63) suggéra, le premier, d'accoupler aux valeurs de δ un paramètre traduisant l'intensité des liaisons hydrogène au sein du solvant, mais, les techniques connues d'évaluation, infra-rouge ou résonance magnétique nucléaire, ne lui permettant pas une classification précise des solvants, il dut se contenter d'une répartition qualitative en trois catégories distinctes suivant qu'ils contenaient peu, moyennement ou beaucoup de liaisons hydrogène. LIEBERMAN (64) et DYCK et HOYER (65) ont utilisé une méthode d'étude voisine non sans succès. D'autres auteurs ont aussi fourni une approche

intéressante du problème en calculant la fraction polaire de la densité d'énergie cohésive ; ce sont BLANKS et PRAUSNITZ (41), en s'aidant de la notion de composé homomorphe, sur laquelle nous reviendrons plus loin, ainsi que GARDON (18 - 66) qui, à partir de considérations théoriques, a publié une table des fractions polaires pour de nombreux solvants. Mais ces auteurs ont laissé de côté un aspect important du problème : soit celui de la polarité, soit celui des liaisons hydrogène.

Ce n'est que récemment que l'on a vu apparaître des modèles tenant compte à la fois de la polarité et des liaisons hydrogène. Nous allons les passer en revue afin de dégager lequel semble le plus complet et l'utiliser.

2ème Partie

REPRESENTATION TRIDIMENSIONNELLE DE LA DENSITE D'ENERGIE COHESIVE :
APPLICATION AUX SYSTEMES BINAIRES POLYMERES-SOLVANT

I - INTRODUCTION

La seule notion de paramètre de solubilité étant, dans la plupart des cas, insuffisante pour rechercher les solvants d'un polymère, on s'est aperçu qu'il fallait, de préférence, lui adjoindre deux autres paramètres, afin de tenir compte, non seulement de la polarité des molécules, mais aussi, de leur aptitude à donner des liaisons hydrogène. Les premiers travaux utilisant trois paramètres distincts sont récents puisqu'ils ne remontent qu'à 1966. Nous allons les passer en revue et fixer notre choix sur la représentation tridimensionnelle de la solubilité, la plus satisfaisante aussi bien du point de vue pratique que théorique. Afin d'en éprouver la validité, nous traiterons par cette méthode les résultats obtenus expérimentalement dans le cas de quelques copolymères vinyliques contenant des groupes polaires. Nous nous efforcerons, en outre, de relier les observations faites sur les solutions concentrées avec les propriétés des solutions diluées.

II - LES REPRESENTATIONS TRIDIMENSIONNELLES DE LA SOLUBILITE DES POLYMERES

A - Le modèle de CROWLEY et coll (67, 68)

La représentation tridimensionnelle de la solubilité des polymères, préconisée par ces auteurs, est la première, en date, de ce type.

Reprenant les travaux de LIEBERMAN (64), ils ont choisi les trois dimensions suivantes, pour leur modèle spatial : le paramètre de solubilité (δ) des solvants, leur moment dipolaire (μ) et l'intensité des liaisons hydrogène qu'ils peuvent donner (χ), mesurée par la méthode spectroscopique de GORDY (69).

Ce mode de représentation, qui donne d'excellents résultats dans les cas pratiques étudiés, n'en est pas moins sujet à critiques par certains de ses aspects.

1°) - Comme l'a fait remarquer BURRELL (26), le choix des paramètres, en dehors de δ , est arbitraire et théoriquement non fondé. D'autre part, l'on constate que les valeurs de μ et de χ sont les mêmes pour tous les alcools, ce qui est exact en soi, mais ne traduit pas une propriété rapportée à l'unité de volume comme l'est δ . Aussi, aurait-il été préférable, pensons-nous, de parler de densité de moment dipolaire et de densité de liaison hydrogène en divisant μ et χ par le volume molaire du solvant.

2°) - Des controverses sont apparues quant à l'utilisation de la méthode de GORDY (69) pour évaluer l'intensité des liaisons hydrogène. Celle-ci **consiste** à mesurer le pouvoir donneur d'électrons des solvants en opérant de la façon suivante : on observe, en lumière infra-rouge, le spectre du méthanol deutérié (CH_3OD) en solution diluée dans le benzène ou le cyclohexane, dans le domaine compris entre 3,6 et 4,35 μ où se trouve la raie caractéristique du groupe OD. Si l'on ajoute à ce mélange un autre solvant donneur d'électrons, la bande du groupe OD se déplace. La variation de fréquence observée (il s'agit généralement d'une diminution) serait proportionnelle à l'intensité de la liaison hydrogène formée.

La critique de cette méthode, faite par PIMENTEL et MAC CLELLAN (13), conduit à la conclusion qu'il n'existe pas de corrélation directe entre l'enthalpie de formation d'une liaison hydrogène et l'abaissement de fréquence qui en résulte, quoique la bande observée prouve d'une façon irréfutable l'existence d'une liaison hydrogène. Ceci est essentiellement dû au fait que le méthanol est lui-même auto-associé, ce qui fausse les résultats. Cependant, avec des molécules à pouvoir donneur d'électrons élevé (diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, hexaméthylphosphoramide), cas où l'on peut estimer rompues toutes les liaisons entre molécules de méthanol, la méthode est valable (70) mais ce n'est pas le cas des solvants usuels.

Quoi qu'il en soit, la technique de CROWLEY est simple et pratique. Toutefois, elle n'a été appliquée qu'à un nombre restreint de polymères (cinq au total) et son efficacité devrait être jugée par l'étude de la solubilité d'un plus grand nombre de polymères.

B - Le modèle de HANSEN (27, 71, 72, 73, 74, 75)

HANSEN considère que la densité d'énergie cohésive E d'un matériau est la somme de trois termes, E_d correspondant aux forces de dispersion, E_p aux interactions polaires et E_h aux liaisons hydrogène, ce qui nous donne :

$$E = E_d + E_p + E_h$$

et, en introduisant des paramètres de solubilité partiels,

$$\zeta^2 = \zeta_d^2 + \zeta_p^2 + \zeta_h^2$$

De là, on peut, dans un repère orthonormé, représenter chaque solvant par un point dont les coordonnées sont

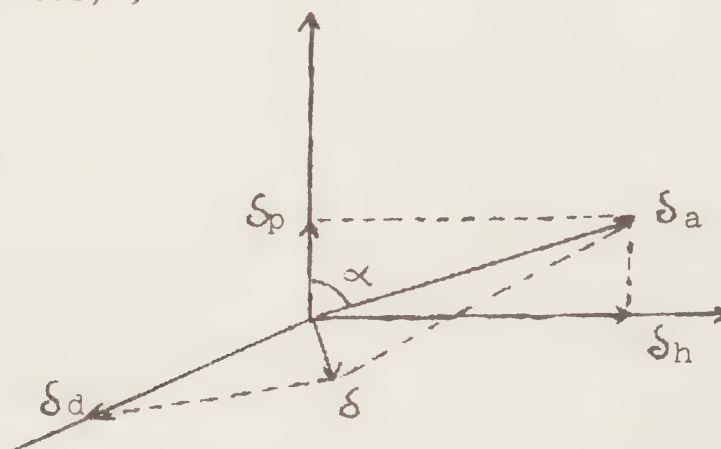
δ_d , δ_p et δ_h ce qui revient à dire que δ est la somme vectorielle des trois paramètres de solubilité partiels et que sa mesure satisfait à l'équation fondamentale écrite ci-dessus.

On accède à ces trois paramètres de la façon suivante : dans un premier temps on décompose la chaleur de vaporisation des liquides en une partie non polaire et une partie polaire, au sens large du terme, regroupant les interactions purement polaires et les liaisons hydrogène, qui n'en sont qu'une manifestation particulière. C'est ce qu'ont fait BONDI et SIMKIN (76) pour les alcools et BLANKS et PRAUSNITZ (41) pour de nombreux composés polaires. Ceci permet d'introduire un nouveau paramètre δ_a dit "d'interactions d'association" tel que

$$\delta_a^2 = \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Pour accéder à δ_a on utilise la notion de composé homomorphe introduite par BROWN (77). Soit une molécule contenant un groupe polaire, son homomorphe est l'hydrocarbure saturé qui s'en rapproche le plus au point de vue forme et dimensions (volumes molaires identiques). L'énergie polaire de vaporisation est égale à l'énergie totale de vaporisation, déterminée expérimentalement, diminuée de celle du composé homomorphe prise à la même température réduite (la température réduite étant le quotient de la température absolue par la température critique). L'identité des volumes molaires n'est pas toujours aisée à réaliser ; dans de nombreux cas, on doit se contenter d'approximations (cas des molécules cycliques). D'autre part, lorsque la chaleur de vaporisation de l'homomorphe est voisine de celle du composé à étudier, leur différence est faible et la valeur de δ_a ainsi obtenue n'a qu'une valeur indicative (cas des dérivés benzéniques).

Ensuite, il est plus délicat de décomposer δ_a , à son tour, en deux parties δ_p et δ_h . Dans la représentation tridimensionnelle, δ_a est la somme vectorielle de δ_p et δ_h portés par les axes du système (voir figure ci-dessous) ;



il est donc situé à l'intérieur du plan défini par δ_p et δ_h .

Le problème revient à déterminer l'angle α que fait δ_a avec δ_p , d'où δ_p et δ_h ($\delta_p = \delta_a \cos \alpha$, $\delta_h = \delta_a \sin \alpha$). C'est ce qu'a fait HANSEN (27) en procédant d'une façon empirique par essais successifs : il part du principe que, dans le mode de représentation adopté, tous les solvants d'un polymère donné doivent se trouver à l'intérieur d'un même volume et tous les non solvants à l'extérieur. Il a ainsi pu déterminer δ_p et δ_h pour 88 solvants différents en étudiant leur action sur 32 polymères.

Ce n'est que plus tard qu'il a été possible d'accéder par le calcul, d'une façon indépendante, à chacun des paramètres (72). La spectroscopie infra-rouge, ainsi que les autres moyens de mesure donnent, en moyenne, pour une liaison OH...O une valeur de 5 000 calories/mole (13). Si dans un alcool ou un polyol on attribue, pour

chaque OH, une contribution de 5 000 calories à la chaleur de vaporisation, on peut alors calculer une valeur approchée de δ_h

$$\delta_h = \sqrt{\frac{5\,000\,n}{V}}$$

où n est le nombre de groupes OH dans la molécule et V le volume molaire du composé. Les valeurs calculées de δ_h sont en accord avec celles déterminées empiriquement.

La formule de BOTTCHE (78), donnant la contribution des dipôles permanents à l'énergie de cohésion des liquides permet d'accéder à δ_p en ramenant les résultats à l'unité de volume :

$$\delta_p^2 = \frac{12\,108}{V^2} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D} (n_D^2 + 2) \mu^2 \text{ (en calories/cm}^3\text{)}$$

avec ϵ = constante diélectrique

n_D = indice de réfraction pour la raie D du sodium

μ = moment dipolaire en Debyes

V = volume molaire en cm^3

Cette formule n'est valable que pour des molécules sphériques dont le centre coïncide avec celui du dipôle. Lorsque ces conditions ne sont pas remplies, une correction doit être apportée à δ_p (78). Ici encore, les valeurs calculées de δ_p serrent de très près les valeurs empiriques, si bien que dans la liste définitive des valeurs de δ_d , δ_p et δ_h publiées par HANSEN et SKAARUP (72) très peu de modifications ont dû être apportées.

Tout cela fait que la représentation de HANSEN, homogène et théoriquement fondée, donne, malgré quelquefois une certaine imprécision dans la détermination des trois paramètres de solubilité partiels, de bons résultats dans un nombre important de cas portant sur environ

10 000 essais. Toutefois, on peut, outre le fait qu'elle nécessite une représentation spatiale, lui reprocher d'avoir négligé les forces d'induction qui, bien que faibles dans la majorité des cas, peuvent néanmoins avoir, comme nous le verrons plus loin, une incidence non négligeable sur les phénomènes mis en jeu (interactions entre molécules polaires et molécules non polaires).

C - Le modèle de TEAS (79)

Les modèles de CROWLEY et HANSEN ont l'inconvénient majeur de nécessiter une représentation spatiale alors qu'il serait particulièrement avantageux d'avoir recours à une représentation plane. L'équation fondamentale reliant, dans le système de HANSEN, le paramètre global aux paramètres partiels, $\zeta^2 = \zeta_d^2 + \zeta_p^2 + \zeta_h^2$, en fournit l'occasion. Il est possible, pour chaque solvant, de calculer la contribution quantitative de chaque type d'interaction à la densité d'énergie cohésive totale soit :

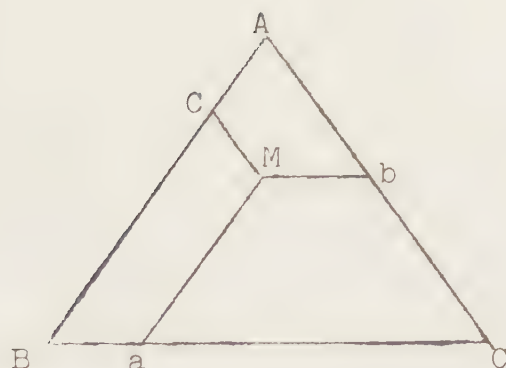
$$\Delta E_d = \frac{\zeta_d^2}{\zeta^2}, \quad \Delta E_p = \frac{\zeta_p^2}{\zeta^2} \quad \text{et} \quad \Delta E_h = \frac{\zeta_h^2}{\zeta^2}$$

avec la somme des fractions d'énergie cohésive égale à 1 :

$$\Delta E_d + \Delta E_p + \Delta E_h = 1$$

Si dans un triangle équilatéral (voir figure ci-après), on prend le côté égal à l'unité et un point M intérieur à ce triangle, la somme des portions de parallèles aux trois côtés: M_a , M_b et M_c est constante et égale à l'unité.

./.



On peut alors situer un solvant à l'intérieur du triangle A B C, en convenant de lui attribuer un point M tel que les longueurs M_a , M_b et M_c soient respectivement égales à ΔE_d , ΔE_p , ΔE_h . Nous devons remarquer, bien que cela soit extrêmement rare, que deux solvants peuvent avoir des points représentatifs confondus ou extrêmement voisins sans que pour autant, leur paramètre de solubilité global soit le même. Ceci peut, comme nous le verrons plus loin, expliquer certaines anomalies qui ne sont qu'apparentes. TEAS (79) a montré que, pour les polymères étudiés par HANSEN (27), ce mode de représentation donnait entièrement satisfaction. Malheureusement, voulant améliorer son modèle, il a ensuite pris comme contribution pour chaque type d'interaction non plus δ_1^2 / δ^2 mais $\delta_1 / \delta_d + \delta_p + \delta_h$, ce qui lui ôte tout caractère rigoureux pour retomber dans l'empirisme car nous avons $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ et non pas, comme le requiert ce modèle simplifié, $\delta = \delta_d + \delta_p + \delta_h$.

D - La représentation adoptée

Le modèle que nous avons adopté à cause de son caractère pratique, parce qu'il ne nécessite qu'une représentation plane, est celui de TEAS. Il ne s'agit pas du modèle simplifié mais de celui qui fait appel aux fractions d'énergie cohésive ΔE_d , ΔE_p et ΔE_h . Nous avons choisi 46 solvants usuels, représentatifs des différentes familles, dont nous avons calculé les différents ΔE_d , ΔE_p et ΔE_h à partir des valeurs de δ_d , δ_p et δ_h données par HANSEN et SKAARUP (72).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1 où les solvants sont classés dans l'ordre croissant de leurs paramètres de solubilité. Ceci nous a permis de situer chacun d'eux à l'intérieur de la représentation triangulaire (figure 1).

III - APPLICATION A QUELQUES POLYMERES VINyliQUES

A - Les copolymères choisis

Les deux copolymères vinyliques, faisant l'objet de la présente étude, sont des acétochlorures de polyvinyle dont la composition, en poids, est la suivante :

Copolymère A :	Chlorure de vinyle	85 %
	Acétate de vinyle	15 %
Copolymère B :	Chlorure de vinyle	90 %
	Acétate de vinyle	4 %
	Alcool polyvinylique	6 %

Ces copolymères, dont la viscosité intrinsèque sera donnée plus loin, ont été utilisés tels quels, sans fractionnement préalable. Ceci peut laisser supposer un manque d'homogénéité relatif entre chaînes dû à une aptitude différente des deux monomères (acétate et chlorure de vinyle) à se copolymériser. Toutefois, des travaux récents dus à GLOECKNER (80), portant sur des acétochlorures de polyvinyle d'origines diverses dont la teneur, en poids, en chlorure de vinyle est supérieure à 80 %, ont montré qu'il n'existait, pour ce type de copolymères, qu'une variation de composition extrêmement faible entre chaînes. Ceci est en accord avec le traitement théorique de SCOTT (81) qui a montré que, pour qu'il y ait auto-compatibilité, en solution, entre les différentes molécules d'un copolymère, il ne faut, entre celles-ci, qu'une différence de composition chimique extrêmement faible.

T A B L E A U 1

SOLVANTS UTILISES

N°	Solvant	δ en (cal/cm ³) ^{1/2}	ΔE_d en %	ΔE_p en %	ΔE_h en %
1	Hexane	7,24	100,0	0,0	0,0
2	Ether éthylique	7,62	85,8	3,4	10,8
3	Diisobutylcétone	8,17	89,3	4,8	5,9
4	Cyclohexane	8,18	100,0	0,0	0,0
5	Acétate d'isoamyle	8,32	80,1	3,2	16,7
6	Acétate de n-butyle	8,46	82,1	4,5	13,4
7	1-1-1 Trichloréthane	8,57	92,6	6,0	1,4
8	Méthylisobutylcétone	8,57	81,2	13,0	5,8
9	Tétrachlorure de carbone	8,65	100,0	0,0	0,0
10	Toluène	8,91	98,1	0,6	1,3
11	Acétate d'éthyle	9,10	67,2	8,2	24,6
12	Benzène	9,15	98,5	0,3	1,2
13	Chloroforme	9,21	88,1	2,6	9,3
14	Méthyléthylcétone	9,27	70,2	22,5	7,3
15	Trichloréthylène	9,28	89,5	2,6	7,9
16	Styrène	9,30	95,1	0,3	4,6
17	Tétraline	9,50	96,7	1,1	2,2
18	Tétrahydrofuranne	9,52	74,6	8,6	16,8
19	Acétate d'éthylglycol	9,60	65,2	5,7	29,1
20	Acétophénone	9,68	77,8	18,8	3,4
21	Isophorone	9,71	69,4	16,9	13,7
22	Dioxanne	9,74	86,3	0,8	12,9
23	1-2 Dichloroéthane	9,76	88,7	7,1	4,2
24	Acétone	9,77	60,5	27,4	12,1
25	Cyclohexanone	9,88	76,4	17,2	6,4
26	Chlorure de méthylène	9,93	81,0	9,8	9,2
27	2-Nitropropane	10,02	61,6	34,4	4,0
28	Pyridine	10,61	76,1	16,4	7,5
29	Nitrobenzène	10,62	64,9	31,6	3,5
30	Cyclohexanol	10,95	60,3	3,3	36,4
31	Nitroéthane	11,09	49,3	46,8	3,9
32	Butanol	11,30	47,6	6,1	46,3
33	Acétonitrile	11,75	39,4	54,3	6,3
34	Propanol	11,97	41,9	7,6	50,5
35	Méthylglycol	12,06	42,6	13,8	43,6
36	Diméthylformamide	12,14	49,1	30,4	20,5
37	Nitrométhane	12,30	39,5	56,3	4,2
38	Ethanol	12,92	35,5	11,0	53,5
39	Diméthylsulfoxyde	12,93	47,6	37,6	14,8
40	1-3 Butanediol	14,14	32,8	12,0	55,2
41	Méthanol	14,28	26,2	17,2	56,6
42	Diéthylèneglycol	14,60	28,9	24,3	46,8
43	Ethanolamine	15,48	29,6	24,5	45,9
44	Glycol	16,30	26,3	11,3	62,4
45	Formamide	17,80	22,0	51,0	27,0
46	Eau	23,50	6,6	42,6	50,8

B - Solvants et mode opératoire

Les solvants utilisés sont ceux indiqués, avec un numéro de référence, dans le tableau 1. Leur pureté, supérieure à 99 %, a été contrôlée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse, les impuretés gênantes ayant été éliminées. Leur teneur en eau, inférieure à 0,1 %, a été mesurée par la méthode de Fischer.

La solubilité des deux copolymères, dans la série de solvants considérés, a été évaluée de la façon suivante : 4 grammes de polymère sec, en poudre, sont mis en contact, sous agitation, pendant 24 heures à température ambiante, avec 20 ml de solvant. Tous les essais sont effectués en double. Selon les résultats obtenus, les liquides organiques sont classés en cinq catégories distinctes :

- Catégorie 1 : les très bons solvants donnant des colloïdions limpides et peu visqueux
- Catégorie 2 : les bons solvants donnant des collodions légèrement turbides ou plus visqueux que dans la catégorie précédente
- Catégorie 3 : les solvants médiocres pour lesquels on peut avoir des collodions très turbides ou granuleux ou même un gel
- Catégorie 4 : les gonflants
- Catégorie 5 : les non solvants qui sont sans action apparente sur le polymère.

On doit remarquer que cette classification n'est que qualitative et que l'on peut longuement discuter sur la concentration en polymère choisie (26). D'autre part, il est bien souvent délicat de classer certains liquides organiques plutôt dans une catégorie que dans une autre.

Les résultats obtenus ont été reportés sur des diagrammes triangulaires (voir figures 1 et 2).

C - Résultats et discussion

L'examen de ces diagrammes (figures 1 et 2) montre que, pour chacun des deux copolymères A et B, il existe un domaine de solubilité bien défini, regroupant la majorité des solvants. Au centre, à l'exception du diméthylformamide et du diméthylsulfoxyde sur lesquels nous reviendrons plus loin, nous trouvons les très bons solvants (zone délimitée par des pointillés) et dans la périphérie les bons solvants. A tout cela, une seule exception, l'éther éthylique (N° 2) qui se caractérise par un paramètre de solubilité particulièrement bas ($\delta = 7,62$).

Ensuite, si nous comparons entre eux ces deux diagrammes, nous remarquons :

1°) - un élargissement de la zone de solubilité de B comparativement à A et ceci, surtout, vers les zones polaires, ce qui est normal, car B contient plus de motifs chlorure de vinyle que A (90 % au lieu de 85 %), d'où une polarité accrue.

2°) - outre cet excès de chlorure de vinyle par rapport à A, B contient également des motifs alcool polyvinylique (6 %). Ceci se traduit par un glissement de la zone de solubilité optimale vers la base du triangle. Par exemple le chlorure de méthylène et le 1-2 dichloroéthane (N° 26 et 23) ainsi que l'acétate de n-butyle (N° 6) qui étaient bons solvants de A (catégorie 1) passent, respectivement, dans les catégories 2 et 3 pour B. Ceci peut s'expliquer pour le chloroforme et le 1-2 dichloroéthane par la teneur nettement plus élevée de A en acétate de vinyle dont l'homopolymère compte parmi ses meilleurs solvants les solvants chlorés usuels (82).

FIGURE 1

Diagramme de solubilité du Copolymère A

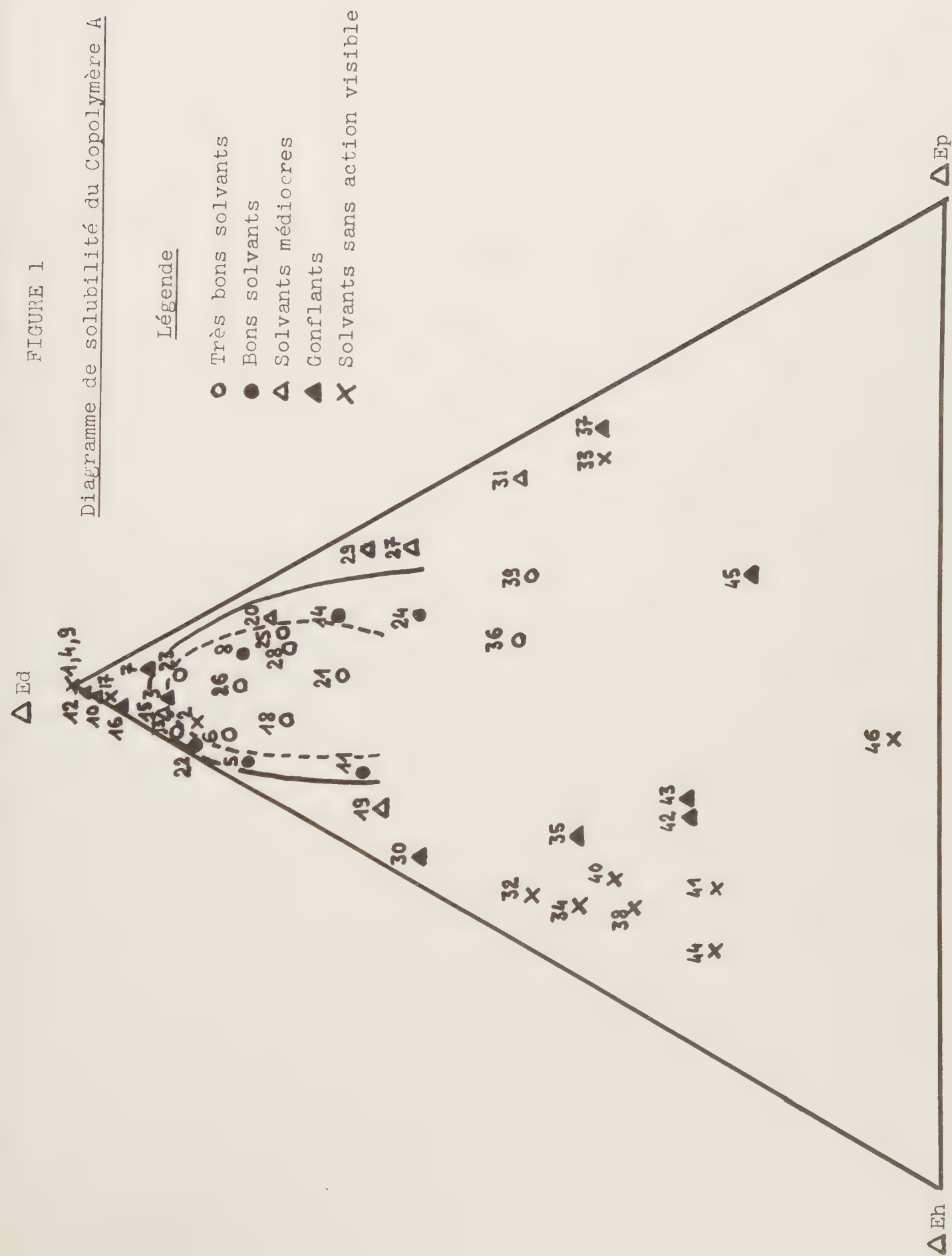
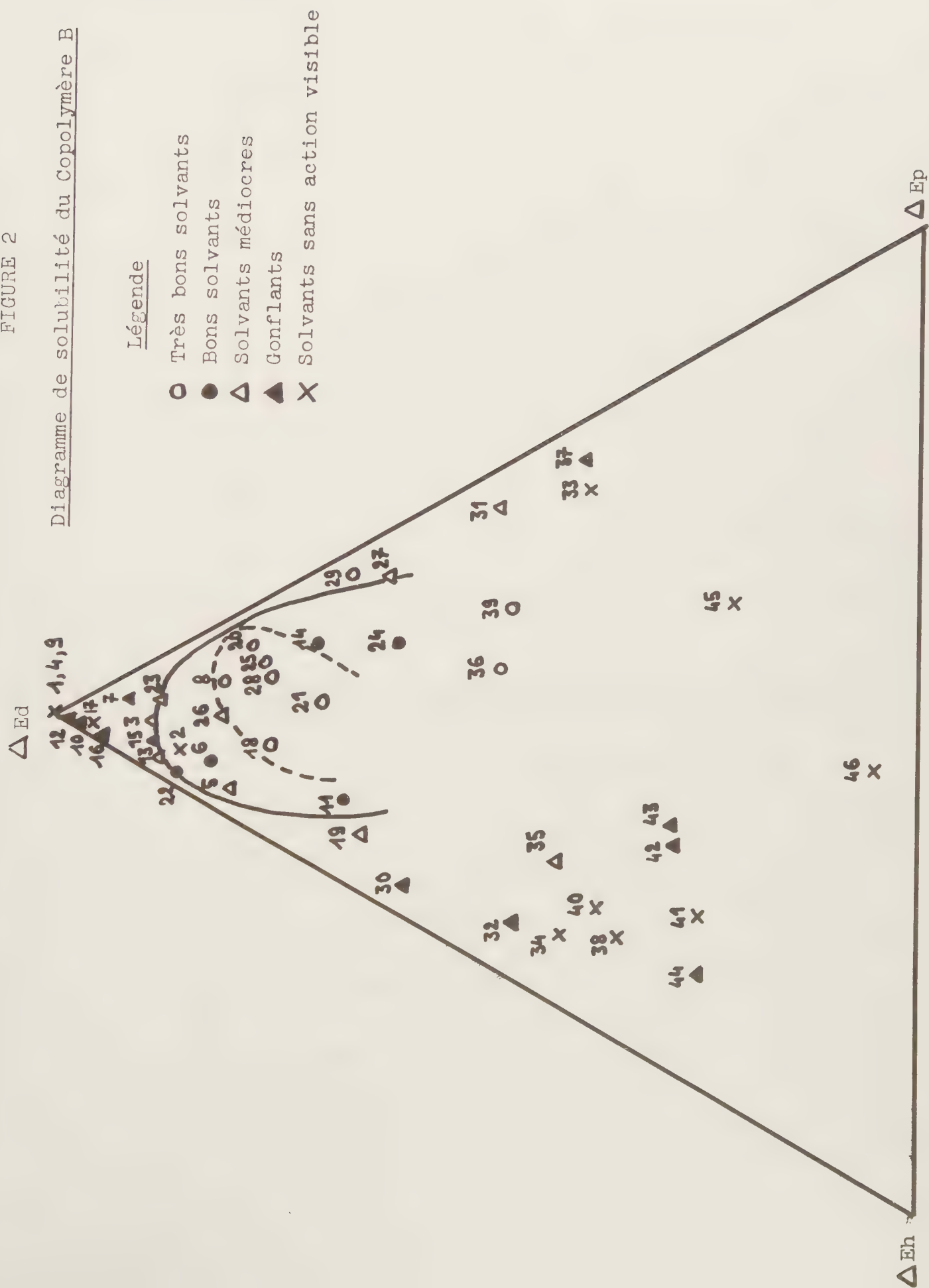


FIGURE 2

Diagramme de solubilité du Copolymère B



Inversement, certains composés contenant des groupes hydroxyle dans leur molécule présentent une affinité légèrement accrue pour B, c'est le cas du butanol (N° 32) du méthylglycol (N° 35) et du glycol (N° 44).

Ceci prouve que, malgré le caractère qualitatif du mode d'évaluation de la solubilité des polymères, le type de représentation adopté permet de rendre compte du comportement d'un polymère, vis à vis d'une série de liquides organiques, avec une assez bonne précision. Nous avons vu, en effet, qu'il met en évidence des effets dus à de faibles différences de composition pouvant exister entre deux polymères extrêmement voisins, comme le sont par exemple les composés A et B. Toutefois, les résultats obtenus, bien qu'extrêmement utiles, ne permettent pas, encore, une classification précise des bons solvants entre eux ; aussi, est-ce dans ce but que nous allons faire intervenir les propriétés thermodynamiques des solutions de macromolécules.

IV - RELATION ENTRE LES OBSERVATIONS FAITES EN SOLUTION CONCENTRÉE ET LES PROPRIÉTÉS DES SOLUTIONS DILUÉES

A - La notion de viscosité intrinsèque

La possibilité de donner des solutions visqueuses, même aux très faibles concentrations, est une propriété particulière aux macromolécules. Des mesures de viscosité, effectuées sur ces solutions diluées, permettent d'évaluer la forme et la configuration spatiale des macromolécules, voire leur masse moléculaire mais uniquement, dans ce dernier cas, pour les polymères linéaires. Vu le caractère apparemment facile de ces mesures, il s'agit là d'un outil extrêmement valable pour caractériser les polymères. Les mesures sont effectuées à des concentrations comprises entre 0,1 g et 0,8 g/100 ml afin d'éliminer au maximum les interactions entre macro-

molécules, de façon à se trouver uniquement en présence d'interactions polymère-solvant. On compare le temps d'écoulement t d'un volume donné d'une solution du polymère et le temps t_0 d'écoulement du même volume de solvant pur dans un tube capillaire. A partir de t , t_0 et c (concentration) on définit les grandeurs suivantes (83, 84) :

Viscosité relative	$\eta_r = t/t_0$
" spécifique	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t-t_0)/t_0$
" réduite	$\eta_{réduite} = \eta_{sp}/c$
" inhérente	$[\eta] = (\text{Log } \eta_r)/c$

et enfin la viscosité intrinsèque $[\eta]$, que l'on obtient par extrapolation à concentration nulle des droites représentatives des quantités η_{sp}/c et $(\text{Log } \eta_r)/c$ en fonction de la concentration. Ces droites ont, toutes les deux, la même limite (85, 86, 87).

Généralement, pour caractériser un couple polymère-solvant, on choisit la viscosité intrinsèque qui est indépendante de la concentration ; on peut également utiliser la viscosité inhérente à 0,25 ou 0,5 g/100 ml comme valeur approchée, par défaut, de $[\eta]$. Mais quelle est la signification exacte de cette grandeur ?

Les macromolécules de structure linéaires sont susceptibles de prendre, en solution, différentes configurations qui se traduisent par un repliement plus ou moins prononcé de la chaîne sur elle-même. Variant sensiblement avec le degré de polymérisation et la température, ce repliement est également fonction des angles de valence, des encombrements stériques, qui limitent les possibilités de rotation des molécules, et de l'intensité des associations intramoléculaires. La dimension la plus utilisée, pour discuter de la configuration d'une chaîne macromoléculaire, est la distance r entre les deux extrémités de

cette chaîne. Pour un système regroupant plusieurs macromolécules on ne considère plus r mais sa valeur quadratique moyenne $\sqrt{\bar{r}^2}$, ce qui a amené FLORY et FOX (88) à donner pour $[\eta]$ l'expression suivante :

$$[\eta] = \Phi (\bar{r}^2)^{3/2} / M$$

où Φ est une constante universelle égale à $2,8 \cdot 10^{23}$ unités c.g.s. et M la masse moléculaire.

Si r_0 correspond à la distance minimale possible entre les extrémités de la chaîne macromoléculaire, c'est-à-dire à la molécule pelotonnée sur elle-même, nous pouvons écrire :

$$\sqrt{\bar{r}^2} = \alpha \sqrt{\bar{r}_0^2}$$

où α , supérieur à l'unité, est le coefficient d'expansion de la molécule. Il traduit son déploiement. Comme le rapport $\bar{r}_0^2/M$ est fonction de la structure de la chaîne et est indépendant de son environnement et de sa masse moléculaire, nous pouvons mettre $[\eta]$ sous la forme :

$$[\eta] = \Phi (\bar{r}_0^2/M)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 = K M^{1/2} \alpha^3$$

avec $K = \Phi (\bar{r}_0^2/M)^{3/2}$ K étant une constante pour un polymère donné. Ainsi, d'après l'équation ci-dessus, $[\eta]$ croît avec la masse de la chaîne macromoléculaire et avec son déploiement. Le premier point est connu depuis STAUDINGER (89). En ce qui concerne le second, il a été montré par SIMHA (90) qu'une particule allongée présente un écoulement retardé comparativement à la même particule pelotonnée.

Examinons à présent les conditions qui font que α puisse varier en fonction du solvant. Schématiquement, nous pouvons ranger les macromolécules en deux catégories distinctes :

1°) - les macromolécules rigides, dont le type est la famille des dérivés cellulosiques. Pour celles-ci, leurs formes ne peuvent pratiquement pas varier quel que soit le solvant, nous avons une valeur de $[\eta]$ constante.

2°) - les macromolécules souples. Dans un bon solvant, la molécule est dépliée, afin de favoriser, au maximum, les interactions polymère-solvant au détriment des interactions intramoléculaires. $[\eta]$ a alors une valeur maximale. Dans un mauvais solvant, la molécule, toujours du fait de sa flexibilité, se pelotonne, favorisant au maximum les interactions intramoléculaires. $[\eta]$ présente une valeur minimale ou bien n'est plus accessible expérimentalement car la dilution peut s'avérer insuffisante pour détruire les associations intermoléculaires (91). Dans ces conditions exceptionnelles, $[\eta]$ n'est plus défini.

D'autre part, nous savons que la qualité thermodynamique d'un solvant, pour un polymère, peut s'exprimer à partir du paramètre d'interaction de FLORY HUGGINS, χ . STOCKMAYER et FIXMAN (92) ont montré que $[\eta]$ pouvait être relié à χ de la façon suivante :

$$[\eta] = KM^{1/2} + 0,51 \Phi M \frac{v^2}{NV} (1 - 2\chi)$$

K et Φ ont la même signification que précédemment, M est la masse moléculaire du polymère, v son volume spécifique et V le volume molaire du solvant.

Il résulte de cette expression que, si l'on est au seuil de précipitation (très mauvais solvant), $\chi = 0,5$, on retrouve la valeur minimale de $[\eta]$ correspondant à une molécule repliée au maximum sur elle-même. Par contre, si χ a une valeur faible, inférieure à 0,5 (cas d'un bon solvant) $[\eta]$ croît d'autant plus que χ est plus petit.

Ceci montre que la détermination précise de $[\eta]$ dans le cas de macromolécules flexibles de degré de polymérisation connu, constitue une méthode d'évaluation du pouvoir solvant au même titre que le paramètre d'interaction (93).

B - Mesures et résultats

Afin de pouvoir confronter les observations faites sur les solutions concentrées avec les propriétés des solutions diluées, nous avons procédé, pour les deux copolymères A et B, à des mesures de viscosité inhérente $[\eta]$ dans la majorité de leurs solvants :

1°) - Mode opératoire

On opère à la concentration de 0,5 g/100 ml de polymère sec, les pesées étant effectuées au 1/10 de mg près. Les solvants utilisés sont les mêmes que ceux qui ont servi à l'étude des solutions concentrées, c'est-à-dire originaires du même lot, afin que la comparaison ne soit pas faussée. Le temps d'écoulement des solvants et des solutions a été mesuré au 1/10 de seconde près dans un tube viscosimétrique du type Ostwald, placé dans un bain aqueux dont la température est réglée à 25° C à $\pm 0,05^\circ$ C. Pour une même solution, les mesures sont répétées jusqu'à ce que les temps d'écoulement ne diffèrent pas de plus de 5/10 de seconde entre eux : ils sont choisis supérieurs à 180 secondes afin de ne pas avoir de correction à effectuer (94). Toutes les mesures sont faites en triple, à partir de trois solutions différentes.

Les valeurs de $\{\eta\}$ ainsi obtenues ne diffèrent pas, entre elles, de plus de 1 %, pour un même système polymère-solvant.

2°) - Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux 2 et 3 où les solvants sont classés dans l'ordre décroissant des viscosités inhérentes. Nous remarquons, comme caractère commun aux deux copolymères, que leurs trois meilleurs solvants sont l'isophorone (N° 21), la cyclohexanone (N° 25) et le tétrahydrofurane (N° 18). Ces trois solvants, classés parmi les meilleurs en solution concentrée (catégorie 1), se situent au centre des deux diagrammes de solubilité (figures 1 et 2), en compagnie toutefois de la pyridine (N° 28), qui donne des valeurs de $\{\eta\}$ légèrement plus faibles. Ceci s'explique par la valeur plus élevée du paramètre de solubilité de la pyridine (10,61 au lieu de 9,52, 9,71 et 9,88). Autour de cette zone centrale de solubilité optimale viennent se ranger les autres solvants qui donnent des valeurs de $\{\eta\}$ plus faibles. On doit même remarquer que, contrairement à ce que l'on observe en solution concentrée où ils figurent parmi les meilleurs solvants, le diméthylformamide (N° 36) et le diméthylsulfoxyde (N° 39) présentent un abaissement de $\{\eta\}$ par rapport aux solvants de la zone centrale, ce qui est plus en accord, à la fois, avec leur position à l'intérieur du triangle et avec la valeur de leur paramètre global (12,14 et 12,93). Les mesures de $\{\eta\}$ traduisent également, à l'exception des cétones cycliques, le pouvoir solvant moyen des cétones aliphatiques (N° 8, 14 et 24) déjà mis en évidence en solution concentrée.

T A B L E A U 2

MESURE DE VISCOSITE INHERENTE - COPOLYMERE A

N°	Solvant	δ en $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$[\eta]$	Classement expérimental en solution concentrée
21	Isophorone	9,71	0,489	1
25	Cyclohexanone	9,88	0,480	1
18	Tétrahydrofuranne	9,52	0,462	1
13	Chloroforme	9,21	0,450	1
5	Acétate d'isoamyle	8,32	0,449	2
27 A	Cyclopentanone	10,54	0,448	1
28	Pyridine	10,61	0,438	1
29	Nitrobenzène	10,62	0,437	3
23	1-2 Dichloréthane	9,76	0,436	1
26	Chlorure de méthylène	9,93	0,435	1
20	Acétophénone	9,60	0,433	3
6	Acétate de n-butyle	8,46	0,422	1
8	Méthylisobutylcétone	8,57	0,415	2
36	Diméthylformamide	12,14	0,414	1
14	Méthyléthylcétone	9,27	0,412	2
9 A	Diéthylcétone	8,86	0,412	3
22	Dioxanne	9,74	0,393	2
11	Acétate d'éthyle	9,10	0,386	2
24	Acétone	9,77	0,364	2
39	Diméthylsulfoxyde	12,93	0,350	1

T A B L E A U 3

MESURES DE VISCOSITE INHERENTE - COPOLYMERE B

N°	Solvant	δ_{en} (cal/cm ³) ^{1/2}	$\{\eta\}$	Classement expérimental en solution concentrée
21	Isophorone	9,71	0,538	1
18	Tétrahydrofuranne	9,52	0,504	1
25	Cyclohexanone	9,88	0,500	1
6	Acétate de n-butyle	8,46	0,499	2
19	Acétate d'éthylglycol	9,60	0,495	3
28	Pyridine	10,61	0,473	1
8	Méthylisobutylcétone	8,57	0,461	1
11	Acétate d'éthyle	9,10	0,456	2
13	Chloroforme	9,21	0,450	3
22	Dioxanne	9,74	0,448	1
14	Méthyléthylcétone	9,27	0,440	2
36	Diméthylformamide	12,14	0,438	1
29	Nitrobenzène	10,62	0,433	1
39	Diméthylsulfoxyde	12,93	0,393	1
23	1-2 Dichloréthane	9,76	0,384	3
24	Acétone	9,77	0,378	2
26	Chlorure de méthylène	9,93	0,365	3

Si, ensuite, nous examinons les différences entre les deux polymères, nous remarquons leur différence de comportement vis à vis des solvants chlorés. Ceux-ci sont des solvants médiocres du polymère B alors qu'ils se comportent mieux vis à vis du polymère A, ce que nous avons déjà fait remarquer en examinant le cas des solutions concentrées.

Tout ce qui précède montre qu'il existe, apparemment, une assez bonne corrélation entre les observations faites en solution concentrée et les mesures que l'on peut effectuer en solution diluée (95).

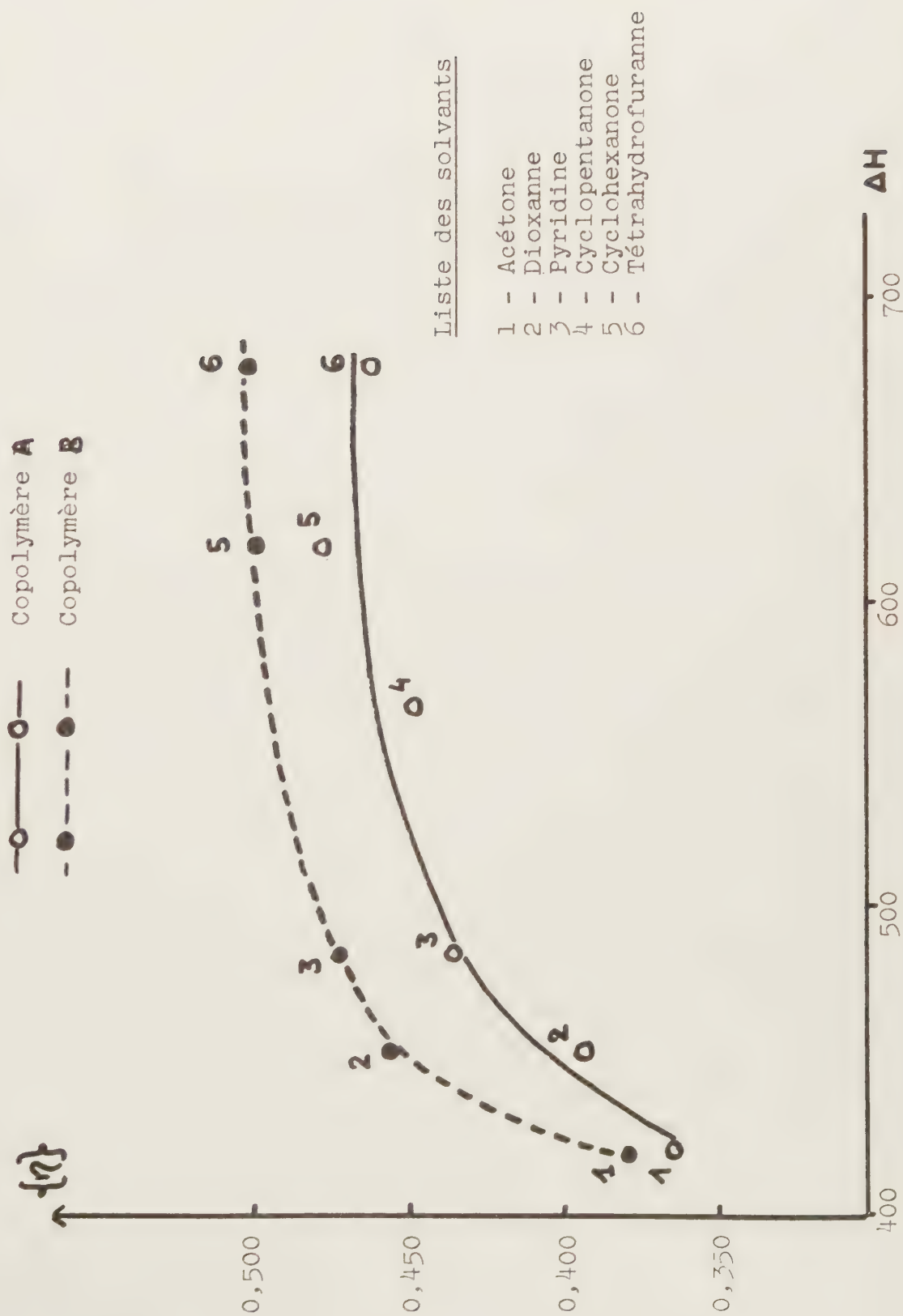
C - Les problèmes de solvatation

Il semble, d'après ce qui précède, que la notion de paramètre de solubilité et la représentation tridimensionnelle de la densité d'énergie cohésive rendent assez bien compte du comportement des liquides organiques usuels vis à vis des copolymères considérés. Or, ceux-ci, dont le composant principal est le chlorure de vinyle (85 et 90 % respectivement), se rapprochent fortement de l'homopolymère correspondant dont la solubilité a été étudiée en détail par de nombreux auteurs (21, 96, 97). Les meilleurs solvants du polychlorure de vinyle sont des composés dont la molécule contient des atomes porteurs de doublets électroniques libres, non encombrés stériquement, tels que éthers et cétones cycliques. Ceci est parfaitement en accord avec les valeurs de χ , paramètre d'interaction, déterminées expérimentalement (98, 99). SMALL (21) a attribué ce comportement à des phénomènes de solvatation se traduisant par la formation de liaisons hydrogène entre l'hydrogène activé de - CHCl - (100) et le groupe accepteur de protons de la molécule de solvant. Ceci est à relier avec les travaux de nombreux auteurs (21, 101, 102, 103)

qui ont montré qu'il y avait formation de liaison hydrogène lorsqu'on mélangeait ces solvants avec les haloformes.

Ainsi, dans le cas qui nous intéresse, il semble possible d'évaluer le pouvoir solvant de nombreux liquides vis à vis des polymères considérés, à condition de chiffrer leur caractère accepteur de protons, c'est-à-dire leur basicité selon LEWIS (104). Nous avons déjà vu que les techniques spectroscopiques, telles que celle de GORDY (69, 70), ne sont pas entièrement satisfaisantes. La résonance magnétique nucléaire (105, 106, 107), qui fait intervenir le déplacement de la fréquence de résonance de CHCl_3 quand celui-ci se trouve infiniment dilué (mesure extrapolée) dans les solvants considérés, apporte une grande précision de mesure ; malheureusement, elle rend aléatoire toute comparaison entre solvants oxygénés, dans lesquels l'oxygène est porteur de deux doublets électroniques libres, et solvants azotés où l'azote n'est porteur que d'un seul doublet. Il n'est également pas possible, par cette méthode, d'étudier les composés à groupements carbonyle ou à noyaux benzéniques car il se produit alors des effets de blindage et de déblindage qui faussent les mesures.

Finalement, il semble que la chaleur de mélange avec le chloroforme des différents solvants considérés, soit actuellement la grandeur la plus appropriée pour le problème qui nous intéresse. Les mesures ont été faites par TAMRES et SEARLES (108, 109, 110, 111) et elles sont en accord avec les travaux plus anciens de HIROBE (112). Si, sur un même graphique (figure 3) nous portons, pour les copolymères A et B, les valeurs mesurées de leur viscosité inhérente $\{\eta\}$, en fonction de la chaleur de mélange des solvants avec le chloroforme, nous constatons que le pouvoir solvant croît avec le caractère accepteur de protons des solvants.



Ceci montre que nous avons affaire vraisemblablement, dans de nombreux cas, à des phénomènes de solvation, pour lesquels la théorie du paramètre de solubilité ne devrait pas s'appliquer à cause des interactions préférentielles polymère-solvant mises en jeu. Cette anomalie peut s'expliquer de la façon suivante : la solvation exothermique (variation d'enthalpie négative) précède la solubilisation endothermique du polymère solvate (variation d'enthalpie positive) si bien qu'au total la variation d'enthalpie est plus faible que ne le laisse prévoir la théorie. Ceci facilite la dissolution lorsque celle-ci est intrinsèquement possible (paramètre de solubilité du polymère et du solvant très voisins), comme c'est ici souvent le cas, ou peut la provoquer lorsque les paramètres de solubilité sont trop différents (diméthylformamide, diméthylsulfoxyde) mais cela ne semble pas toujours suffisant (cas de l'éther éthylique).

V - UTILISATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Comme nous venons de le voir, la représentation tridimensionnelle de la densité d'énergie cohésive des solvants est un moyen efficace d'étude de la solubilité des polymères. Toutefois, elle nécessite la connaissance précise de la contribution des trois types d'interactions principales (dispersion, polaire, liaisons hydrogène) à l'énergie cohésive du solvant, ce qui, malheureusement, n'est pas toujours aisé. Aussi, reprenant une suggestion de TEAS (79) et suite aux travaux de BROWN (113, 114), qui classait les phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse à partir de trois solutés de référence, avons-nous pensé utiliser la chromatographie en phase gazeuse pour accéder à un mode de représentation voisin.

Dans ce but, nous nous sommes proposés, dans un premier temps, pour une gamme de solvants assez large, (c'est-à-dire regroupant les quatre catégories principales, à savoir : solvants apolaires, solvants donneurs de protons, solvants accepteurs de protons et liquides auto-associés) de mesurer les fractions de rétention sur trois phases stationnaires respectivement apolaire ou peu polaire, donneur et accepteur de protons, afin de pouvoir situer chacun d'eux à l'intérieur d'une représentation triangulaire, la position du point ainsi définie renseignant sur l'affinité du solvant pour les trois phases stationnaires. Les solvants choisis ont été pris avec des tensions de vapeur voisines, afin que les résultats obtenus soient comparables.

A - Etude expérimentale : résultats

L'appareil utilisé est un chromatographe Carlo Erba type ATC/F.

On utilise, pour chaque phase stationnaire, deux colonnes en verre en forme d'U, accouplées, de longueur totale 1,60 m et de diamètre intérieur 4 mm.

1°) - Préparation des phases stationnaires

Les phases stationnaires liquides utilisées sont :

- Apiezon L (GAL) : graisse paraffinique sensiblement apolaire
- Carbowax 1500 : accepteur de protons
- Silicone fluoré QF₁ : donneur de protons

Chaque phase stationnaire liquide a été étuvée 24 heures à 100° C et refroidie dans un dessiccateur avant d'être pesée ; puis elle a été utilisée pour imprégner, à raison

de 15 g pour 85 g, un même lot de Chromosorb W.HMDS 60-80 mesh (le traitement du Chromosorb à l'hexaméthyl-disilazane diminuant au maximum son adsorption propre). De manière identique, avec chaque phase stationnaire, on remplit deux colonnes et leur raccord et obtient ainsi trois couples de colonnes contenant chacun, raccord compris, 6,40 g de phase stationnaire dont 0,96 g de phase stationnaire liquide. Chaque couple de colonne est conditionné 24 heures à 100° C sous pression d'entrée de 1,2 bar d'hélium avant la première injection.

2°) - Conditions opératoires

- Gaz vecteur : hélium

pression d'entrée : 1,28 bar

pression de sortie : 1 bar

débit à la sortie : 33 ml/mn

- Température de colonne : 70° C

- Température de chambre d'injection : 135° C

- Intensité dans les filaments de la cellule : 190 mA

- Vitesse de déroulement du papier enregistreur : 2,54 cm/m

- Prise d'essai : 0,2 microlitre

3°) - Calculs

Dans les conditions opératoires précédemment définies (chromatographie isotherme, isobare, vitesse de déroulement du papier constante), les volumes de rétention sont proportionnels aux distances de rétention d_R mesurées sur le chromatogramme. Pour tenir compte des petits volumes morts de l'appareillage, on mesure les distances de rétention réduites d'_R à partir de la distance de rétention d_m du pic de l'air ($d'_R = d_R - d_m$). Il est inutile de tenir compte du coefficient de perte de charge, le gradient de vitesse le long de la colonne étant le même pour tous les essais.

Pour chaque solvant étudié, et pour chacune des trois phases stationnaires, les distances de rétention réduite sont mesurées sur les chromatogrammes, puis ramenés à 1 gramme de phase stationnaire liquide. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4 où figurent, pour chaque solvant, les grandeurs de rétention G_l , G_c , G_q , obtenues respectivement sur chaque phase stationnaire.

On calcule alors pour chaque solvant les fractions de rétention

$$F_l = \frac{G_l}{G_l + G_c + G_q}$$

$$F_c = \frac{G_c}{G_l + G_c + G_q}$$

et
$$F_q = \frac{G_q}{G_l + G_c + G_q}$$

(Voir tableau 5)

Leur somme étant égale à 1, ces fractions sont reportées sur un graphique triangulaire, de la même façon que les fractions de la densité d'énergie cohésive, (voir figure 4) et définissent un point dont la position renseigne sur l'affinité du solvant pour les trois phases considérées.

B - Discussion - Application à la solubilité d'un polymère

L'examen de la figure 4 permet de constater que :

- a) Les solvants apolaires (benzène N° 12, toluène N° 10) ont une forte affinité pour la phase la moins polaire (Apiezon L), ce qui est logique.

./.

T A B L E A U 4

GRANDEURS DE RETENTION REDUITES POUR 1 g DE PHASE STATIONNAIRE

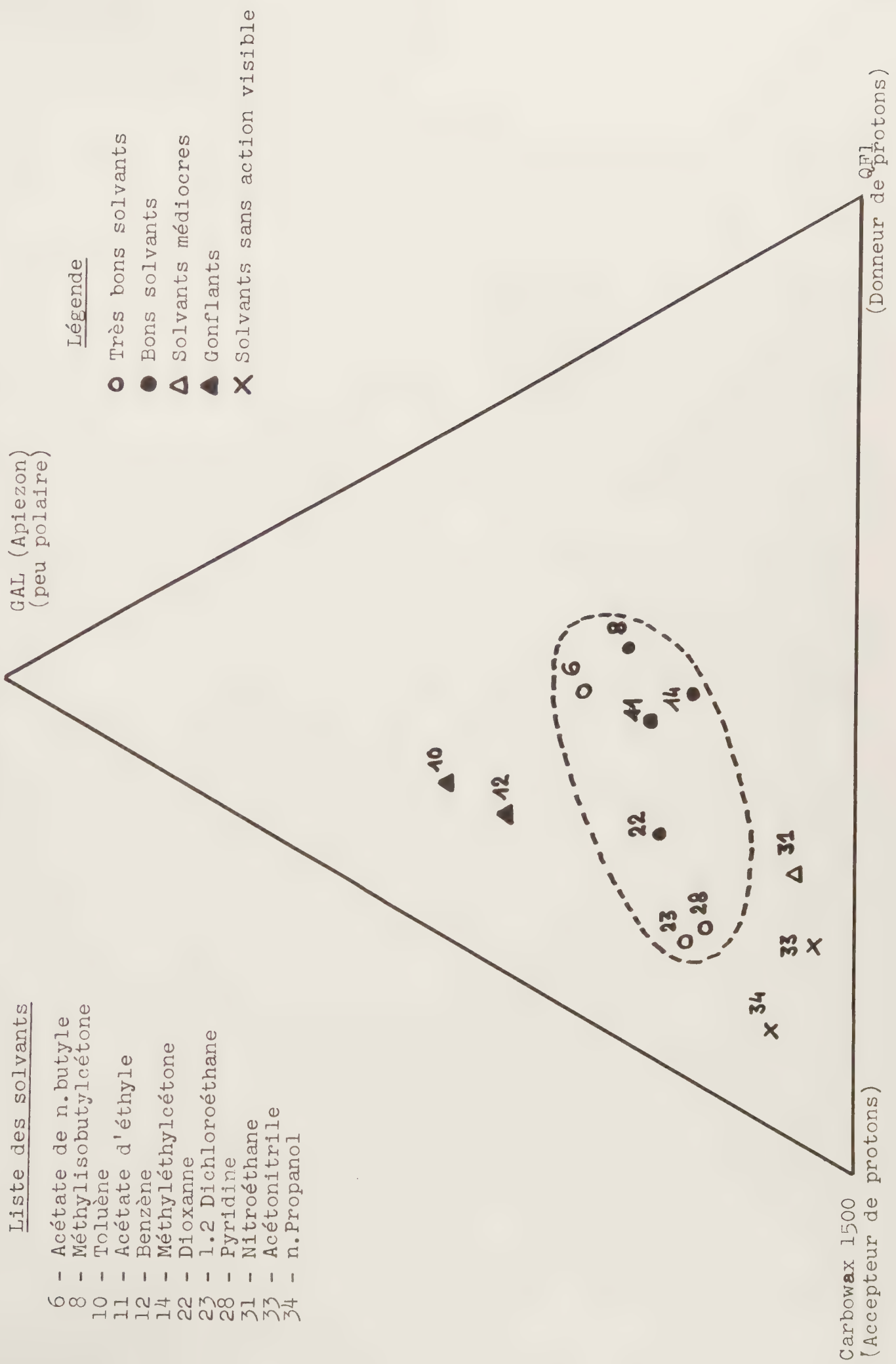
Phase stationnaire liquide		Apiezon L	Carbowax 1500	QF ₁
N°	Solvant	G ₁	G _c	G _q
6	Acétate de n-butyle	110,3	120,9	112,7
8	Méthylisobutylcétone	66,7	81,35	99,4
10	Toluène	125,85	97,6	41,0
11	Acétate d'éthyle	19,6	34,6	27,6
12	Benzène	48,3	50,8	20,0
14	Méthyléthylcétone	18,0	40,1	37,6
22	Dioxanne	52,8	121,8	51,7
23	1-2 Dichloréthane	35,1	113,5	24,0
28	Pyridine	80,2	292,7	72,9
31	Nitroéthane	25,0	221,0	89,1
33	Acétonitrile	5,85	82,3	31,35
34	Propanol	13,5	108,5	13,3

T A B L E A U 5

FRACTIONS DE RETENTION EN %

Phase stationnaire liquide		Apiezon L	Carbowax 1500	QF ₁
N°	Solvant	F ₁	F _c	F _q
6	Acétate de n-butyle	32	35	33
8	Méthylisobutylcétone	27	33	40
10	Toluène	48	37	15
11	Acétate d'éthyle	24	42	34
12	Benzène	40	43	17
14	Méthyléthylcétone	19	42	39
22	Dioxanne	23	54	23
23	1-2 Dichloréthane	20	66	14
28	Pyridine	18	66	16
31	Nitroéthane	7	66	27
33	Acétonitrile	5	69	26
34	Propanol	10	80	10

FIGURE 4 - Diagramme chromatographique - Application au Copolymère A



b) Les autres solvants, suivant leur polarité propre, présentent une affinité prononcée pour chacune des deux autres phases (Carbowax 1500 et QF_1).

c) Ce mode de localisation des solvants les classe dans un ordre comparable à ce qui est obtenu avec la représentation tridimensionnelle de la densité d'énergie cohésive : d'abord les solvants apolaires tels que le benzène et le toluène (N° 10 et 12), ensuite les acétates (N° 6 et 11) ainsi que les cétones (N° 8 et 14) et, enfin, les solvants fortement polaires (N° 21 et 33) et les composés auto-associés tels que le n-propanol (N° 34).

Toujours sur cette même figure 4, nous avons reporté les résultats de solubilité obtenus en solution concentrée avec le copolymère A. Nous constatons que les solvants du polymère se rangent tous, sans exception, à l'intérieur d'un domaine bien défini (contour délimité en pointillés) alors que les non solvants se situent à l'extérieur. Ces résultats encourageants confirment la validité de cette nouvelle technique d'évaluation des solvants. Ils devraient permettre d'étudier, comparativement à des solvants connus, des solvants dont les paramètres, pour la représentation tridimensionnelle de la densité d'énergie cohésive, ne sont pas connus (d'où un moyen semi-empirique de les intégrer dans cette représentation) ou bien connus d'une façon peu précise (d'où un moyen de préciser leur position). D'autre part, comme il est aisé de faire varier la température des colonnes chromatographiques, on peut également envisager de suivre le comportement des solvants en fonction de la température. De la même façon, on peut jouer sur la nature des phases stationnaires, ce qui permet de très nombreuses variantes, d'où un moyen d'investigation puissant.

VI - CONCLUSION

L'étude de la solubilité des polymères ayant fait apparaître la nécessité de considérer trois paramètres afin d'aboutir à une représentation satisfaisante de la réalité, nous avons constaté que les meilleurs résultats, aussi bien sur le plan pratique que théorique, étaient obtenus à l'aide de la représentation tridimensionnelle de la densité d'énergie cohésive. Toutefois, son utilisation pratique en est grandement améliorée par l'utilisation d'une représentation plane que l'on pourra, éventuellement, pour de nouveaux solvants, compléter en s'aidant de la chromatographie en phase gazeuse.

Ce mode d'étude, où l'on apprécie en solution concentrée, d'une façon qualitative, le pouvoir solvant de liquides organiques vis à vis d'un polymère donné, n'en permet pas moins de mettre en évidence des différences entre copolymères de constitutions extrêmement voisines. Ceci est d'autant plus intéressant que les observations faites en solution concentrées peuvent être reliées aux propriétés des mêmes solutions diluées par l'intermédiaire de mesures de viscosité inhérente et cela malgré les phénomènes de solvatation.

Il est bien évident que, si on se limite aux seuls systèmes binaires polymère-solvant, l'intérêt de cette méthode semble restreint. Aussi, considérons-nous que ce qui précède n'est que le point de départ indispensable pour aborder le cas des mélanges ternaires, ou plus, où interviennent un polymère et plusieurs solvants.

3ème Partie

APPLICATION DE LA REPRESENTATION TRIDIMENSIONNELLE DE LA DENSITE
D'ENERGIE COHESIVE AUX SYSTEMES CONSTITUES D'UN POLYMER ET D'UN
MELANGE DE NON-SOLVANTS

I - INTRODUCTION

Dans la précédente partie de ce travail, nous avons montré l'intérêt que pouvait présenter la recherche non empirique des solvants d'une substance macromoléculaire donnée, en s'aidant de la représentation tridimensionnelle de la densité d'énergie cohésive. Afin d'évaluer les possibilités optimales de cette technique, nous nous proposons d'examiner le cas des combinaisons binaires ou ternaires de solvants qui sont en fait les plus nombreuses et les plus utilisées, car on peut en faire varier à l'infini le nombre en jouant non seulement sur la nature des solvants, mais aussi sur leurs fractions volumiques respectives.

Il nous est apparu possible de réaliser des mélanges solvants uniquement à partir de mélanges constitués de non-solvants pris de part et d'autre du domaine de solubilité du polymère. Ceci requiert toutefois, comme nous le verrons plus loin, certaines précautions élémentaires quant aux possibilités d'application de la règle de miscibilité de SCATCHARD-HILDEBRAND. D'autre part, nous nous efforcerons, comme pour les solvants simples, de relier les propriétés des solutions diluées à celles des solutions concentrées par des mesures de viscosité inhérente $\{\eta\}$.

II - CAS DES MELANGES BINAIRES DE SOLVANTS

A - Aspects théoriques

GEE (115) et TOMPA (29, 116) ont donné, pour les systèmes ternaires, un traitement thermodynamique rigoureux, aboutissant à des formules compliquées dont l'utilisation n'est justifiée que si l'on connaît parfaitement la loi régissant la chaleur de mélange, ce qui n'est généralement pas le cas. Pour cette raison, SCOTT et MAGAT (36) ont proposé un traitement approché : on considère le mélange des deux liquides comme un liquide unique possédant des propriétés intermédiaires entre celles des deux composants, d'où les formules suivantes pour le paramètre de solubilité (δ_m) et le volume molaire (V_m) du mélange

$$\delta_m = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2$$

et

$$V_m = \frac{V_1 V_2}{\phi_1 V_2 + \phi_2 V_1}$$

ϕ_1 et ϕ_2 étant les fractions volumiques des deux composants, δ_1 et δ_2 leurs paramètres de solubilité et V_1 et V_2 leurs volumes molaires.

Toutefois, ceci n'est valable que si la règle de miscibilité de SCATCHARD-HILDEBRAND s'applique au mélange et si, lorsque celui-ci dissout un polymère, aucun des deux constituants ne présente d'interaction préférentielle vis à vis du polymère.

Toujours à partir des mêmes hypothèses, SCOTT (117) a donné l'expression du paramètre d'interaction χ pour le polymère dans le mélange en fonction des coefficients χ_{13} et χ_{23} , relatifs à chacun des systèmes binaires polymère-solvant correspondants, ainsi

que du paramètre χ_{12} , qui caractérise les interactions entre molécules de solvants des deux espèces

$$\chi = \phi_1 \chi_{13} + \phi_2 \chi_{23} - \phi_1 \phi_2 \chi_{12}$$

où ϕ_1 et ϕ_2 sont toujours les fractions volumiques. χ_{12} peut s'exprimer (117) en fonction du volume molaire du mélange et des paramètres de solubilité de chacun des constituants :

$$\chi_{12} = \frac{v_1 v_2}{RT} \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2}{(\phi_1 v_2 + \phi_2 v_1)}$$

Une valeur élevée de χ_{12} a tendance à diminuer χ , donc à augmenter la solubilité du polymère dans le mélange. Ainsi, lorsque les molécules des deux solvants sont peu compatibles, c'est-à-dire lorsque leurs paramètres de solubilité diffèrent fortement, le terme χ_{12} est grand. A la limite, on peut avoir solubilité dans un mélange de deux non-solvants dont l'un a un paramètre de solubilité supérieur à celui du polymère et l'autre un paramètre de solubilité inférieur.

Si l'on se place au point de vue viscosité intrinsèque, c'est-à-dire si l'on examine l'expansion de la chaîne macromoléculaire, dans de tels mélanges, on doit faire appel au traitement de SCHULTZ et FLORY (118). Selon FLORY (119), lorsqu'une macromolécule est en solution dans un solvant unique, son coefficient d'expansion α est donné par la relation suivante :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C_M (1 - 2\chi) M^{1/2}$$

où C_M est une constante pour le couple polymère-solvant considéré, χ est le paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS et M la masse moléculaire.

Lorsque le solvant est un mélange de deux liquides 1 et 2, le terme $1-2\chi$ de l'expression ci-dessus doit être remplacé par une fonction $Y(\phi_1)$ où ϕ_1 est la fraction volumique du solvant 1. Si l'on admet, afin de simplifier la discussion, que les deux solvants ont même volume molaire, $Y(\phi_1)$ a pour expression :

$$Y(\phi_1) = \frac{1 - 2\phi_1\chi_{13} - 2\phi_2\chi_{23} + \phi_1\phi_2 D}{2(1 - 2\phi_1\phi_2\chi_{12})}$$

$$\text{avec } D = 2\chi_{12}\chi_{13} + 2\chi_{12}\chi_{23} + 2\chi_{13}\chi_{23} - (\chi_{12}^2 + \chi_{13}^2 + \chi_{23}^2)$$

Pour qu'il y ait dissolution, puisque nous devons avoir α supérieur ou égal à 1, il faut que $Y(\phi_1)$ soit positif. Dans le cas de deux non-solvants du polymère, la discussion du signe de cette expression (120) montre que χ_{12} doit être supérieur à une quantité donnée et aussi grand que possible pour avoir une valeur de α élevée. Ceci revient à dire que le mélange sera d'autant meilleur solvant (valeur de $[\eta]$ élevée due à un coefficient d'expansion grand) que les deux liquides seront voisins de la non-miscibilité.

Comment cette valeur élevée de χ_{12} peut-elle se traduire physiquement au niveau des interactions moléculaires et amener la dissolution du polymère ? On peut penser que les interactions solvant 1 - solvant 2 étant très faibles, elles se défont facilement au bénéfice d'un maximum d'interactions solvant 1-polymère 3 et solvant 2-polymère 3 accompagnées d'un déploiement de la chaîne macromoléculaire. Il se peut aussi, pour des polymères porteurs de groupes polaires différents, que chacun des non-solvants solvate préférentiellement un motif particulier de la macromolécule, d'où une solubilisation aisée (121).

PALIT, COLOMBO et MARK (122) ont étudié les variations de $[\eta]$ du polystyrène dans le mélange méthylcyclohexane-acétone qui devient solvant pour des teneurs en acétone comprises entre 15 et 75 %. $[\eta]$ varie de 0,81 à 0,90 en passant par un maximum de 1,74 pour 40 % d'acétone. Ces résultats ont été confirmés par des travaux plus récents (123). Cependant, désirant utiliser la notion de paramètre de solubilité pour le traitement des systèmes ternaires constitués d'un polymère et de deux liquides, nous allons, avant d'aller plus loin, examiner l'incidence que peuvent avoir les phénomènes d'interactions préférentielles, pouvant survenir entre les composants des mélanges, sur les phénomènes observés et en déduire les limites d'application de la théorie du "liquide unique" de SCOTT et MAGAT.

B - Le problème des interactions préférentielles

1°/ - Les mélanges de liquides

Nous avons vu, et nous y reviendrons plus loin, que la polarité des molécules en présence, même sans associations préférentielles entre celles-ci, peut amener des écarts importants à la théorie des solutions régulières dont est issue la notion de paramètre de solubilité. Cependant, les perturbations les plus graves, pouvant rendre la théorie inadéquate, sont apportées par la formation d'associations entre molécules d'espèces différentes, soit par liaison hydrogène (donneur et accepteur de protons), soit par accouplement de dipôles.

Des renseignements sur ces interactions physico-chimiques spécifiques peuvent être apportés par différentes techniques : mesure des chaleurs de mélange, des volumes d'excès, de la tension de vapeur des solutions,

de leur constante diélectrique. De nombreux ouvrages ou articles généraux traitent de ces problèmes (3, 44, 48, 124, 125, 126, 127, 128) mais, pratiquement, l'étude de ces systèmes et surtout l'interprétation correcte des résultats obtenus sont extrêmement laborieuses et l'on peut considérer chaque cas particulier comme un cas d'espèce.

D'autre part, les résultats expérimentaux semblent relativement rares, les mélanges choisis étant trop peu nombreux dans une même série pour que les observations soient significatives. Le choix des systèmes paraît rarement guidé par un but préconçu et, dans de nombreux cas, les interprétations apparaissent comme insuffisamment étayées.

L'incidence de ces phénomènes d'association entre deux solvants distincts peut avoir des conséquences imprévues sur la solubilité d'un polymère dans leur mélange : ainsi, on a montré que le mélange chloroforme-dioxanne était un solvant médiocre du poly-p-bromostyrène, où celui-ci, même en solution très diluée, est sous forme d'aggrégats, alors qu'il est parfaitement soluble dans chacun des composants du mélange pris isolément (129).

Ceci a amené certains auteurs (130) à reconsidérer le problème des solutions diluées de polymère dans des mélanges binaires de solvants polaires pouvant donner des associations entre eux. Bien qu'encourageants, les premiers résultats obtenus demandent encore confirmation.

2°/ - Les interactions préférentielles polymère-solvant

On sait, depuis DEBYE (131) et DOTY (132), que l'étude de la diffusion de la lumière par des solutions macromoléculaires sous différents angles donne des

renseignements sur la masse moléculaire moyenne en poids ainsi que sur la dimension et la forme des macromolécules. Si l'on utilise, au lieu d'un solvant unique, un mélange binaire constitué d'un solvant et d'un précipitant ou d'un diluant, la situation est différente (133, 134, 135) : on peut avoir une adsorption préférentielle du solvant sur le polymère, c'est-à-dire qu'à proximité du polymère, même sans solvation, le liquide est plus riche en solvant qu'ailleurs, d'où un appauvrissement en solvant du reste de la solution. Cette adsorption peut exister ou non suivant le précipitant ou le diluant utilisé (136).

Ces premiers résultats ont ensuite été confirmés, toujours par diffusion de la lumière, par READ (137) et surtout BENOIT et STRAZIELLE (138). Ces auteurs ont introduit un paramètre λ' traduisant cette adsorption préférentielle et auquel on peut accéder à l'aide de la formule suivante :

$$\lambda' = \left[(M_w^{\text{app}}/M_w)^{1/2} - 1 \right] \left[(dn/dc)/(dn_0/d\phi_1) \right]$$

où M_w est la masse moléculaire moyenne en poids

M_w^{app} la masse moléculaire moyenne en poids, apparente, mesurée dans le mélange

(dn/dc) l'incrément d'indice de réfraction mesuré

n_0 l'indice de réfraction du mélange

ϕ_1 la fraction volumique du solvant 1

A partir de là, on peut calculer le nombre (x_1) de molécules de solvant adsorbées (138) car on a

$$\lambda' = x_1 V_1/M$$

où V_1 est le volume molaire du solvant 1 et M la masse moléculaire du polymère.

./.

Ce phénomène, connu de longue date, pourrait être vraisemblablement à l'origine de difficultés rencontrées dans l'extrapolation à des systèmes ternaires des traitements thermodynamiques établis pour un polymère dans un solvant unique (139).

Il peut arriver, ne serait-ce qu'à cause d'une similitude d'indice de réfraction entre les différents constituants du système, que ces phénomènes ne puissent pas être étudiés par diffusion de la lumière. On procède alors à des études par sédimentation (140, 141, 142). Cette adsorption préférentielle peut également se manifester d'une autre façon : la dissolution d'un polymère dans un mélange binaire constitué d'un bon solvant et d'un solvant médiocre ou d'un diluant peut s'effectuer soit en dissolvant directement le polymère dans le mélange, soit en dissolvant le polymère dans le meilleur solvant seul, puis en ajoutant ensuite le second composé. MEERSON et GRIM (143) ont constaté que, pour un copolymère acrylonitrile-chlorure de vinyle dans le mélange acétone-benzène, les solutions concentrées, préparées par la première méthode, avaient une viscosité et une turbidité plus élevées que celles préparées par la seconde, une quantité plus importante de polymère pouvant même être dissoute par le second procédé.

Tout ceci montre que l'on devra choisir avec discernement les combinaisons de liquides organiques aptes à solubiliser un polymère, si l'on veut pouvoir utiliser quantitativement les formules données par SCOTT et MAGAT.

C - Limites d'application choisies

La notion de paramètre de solubilité n'est applicable à un système ternaire constitué d'un polymère

et de liquides organiques que si ceux-ci ne présentent aucune interaction préférentielle, entre eux, ainsi que vis à vis du polymère dissous. Or, d'après ce qui précède, il semble que dans de nombreux cas, même en dehors des phénomènes de solvatation, le meilleur solvant du polymère ait tendance à s'adsorber sur celui-ci, favorisant ce type d'interactions au détriment des autres. Aussi, pour la majorité des mélanges, la plus extrême prudence est-elle de rigueur quant aux possibilités d'application de la règle de SCOTT et MAGAT (36). Certes, des auteurs (53, 54) ont calculé de cette façon, au seuil de précipitation, à partir de données expérimentales, le paramètre de solubilité de mélanges solvant-précipitant afin de pouvoir accéder au paramètre de solubilité de polymères ; mais, malgré des résultats apparemment en accord avec les valeurs obtenues par d'autres méthodes, nous exprimerons certaines restrictions quant à la validité théorique de ce traitement. Aussi apparaît-il nécessaire, si l'on veut traiter d'une façon quantitative les mélanges binaires et même ternaires de liquides organiques, de choisir des composés ayant une affinité comparable vis à vis du polymère. Pour cela, nous nous limiterons à la catégorie bien particulière des mélanges de non-solvants, afin de déterminer les combinaisons qui sont solvantes.

Mais avant d'aller plus loin, un problème reste à résoudre : dans la représentation plane triangulaire que nous avons adoptée pour les solvants simples, nous avons fait appel aux densités d'énergie cohésive partielles et non aux paramètres de solubilité partiels. C'est en fait, nous l'avons déjà vu, la seule représentation valable, car c'est la seule qui ait une signification physique. En effet, nous rappellerons que nous n'avons pas additivité des paramètres partiels, car

nous avons : $\zeta^2 = \zeta_d^2 + \zeta_p^2 + \zeta_h^2$

et non pas $\zeta^2 = (\zeta_d + \zeta_p + \zeta_h)^2$

Ceci nous conduit à l'impossibilité de calculer les paramètres partiels des mélanges d'une façon rigoureuse, donc nous ne pouvons pas situer les mélanges à l'intérieur du diagramme en respectant la règle définie par SCOTT et MAGAT (additivité du paramètre global). Nous avons été obligés, afin de pouvoir utiliser la représentation triangulaire, d'en revenir à l'additivité des énergies cohésives partielles. Ceci étant défini, le fait de mélanger deux solvants se traduira, au point de vue représentation graphique, par une ligne droite qui joindra les deux points représentatifs des solvants purs. Bien que non rigoureuse, cette façon de traiter le problème ne devrait pas plus s'éloigner de la réalité que ne le fait l'application rigoureuse de la règle des mélanges. C'est ce que nous allons voir avec les deux copolymères A et B.

III - APPLICATION AUX COPOLYMERES A et B

A - Etude en solution concentrée

1°) - Choix des mélanges

Les diagrammes de solubilité des copolymères A et B, précédemment établis à l'aide de solvants simples (2ème Partie - figures 1 et 2) permettent de choisir les mélanges de non-solvants ou, à défaut, de solvants limitrophes ou gélifiants, en prenant respectivement chacun des liquides de part et d'autre du domaine de solubilité des polymères. Afin de couvrir la totalité de celui-ci, nous avons retenu les combinaisons indiquées dans le tableau 6 en y indiquant également l'action de

MELANGES BINAIRES ET TERNAIRES EXPERIMENTES - RESULTATS

Référence	Composition des mélanges	Pouvoir solvant des constituants	Domaine de composition : $(\phi_1 - \phi_2)$
			où il y a solubilité
		Copolymère : A : B	Copolymère : A : B
M 1	Cyclohexanol (30) - 2-Nitropropane (27)	4-3	15-85 à 25-75
M 2	Acétonitrile (33) - Benzène (12)	5-4	20-80 à 50-50
M 3	Acétonitrile (33) - Diisobutylcétone (3)	5-4	20-80 à 55-45
M 4	Acétonitrile (33) - Trichloréthylène (15)	5-4	15-85 à 50-50
M 5	Acétonitrile (33) - 1-1-1 Trichloréthane (7)	5-4	20-80 à 50-50
M 6	Nitroéthane (31) - Diisobutylcétone (3)	3-4	20-80 à 70-30
M 7	2-Nitropropane (27) - Diisobutylcétone (3)	3-4	35-65 à 80-20
M 8	Solvant A* - Trichloréthylène (15)	5-4	20-80 à 65-35
M 9	Solvant B** - 1-1-1 Trichloréthane (7)	5-4	20-80 à 60-40
M 10	Méthanol (41) - 2-Nitropropane (27)	5-3	15-85 à 60-40
M 11	Méthanol (41) - Trichloréthylène (15)	5-4	-
M 12	Butanol (32) - 2-Nitropropane (27)	5-3	-
M 13	Butanol (32) - 1-1-1 Trichloréthane (7)	5,4	-
* Solvant A : Butanol (32) - Acétonitrile (33) 50-50			
** Solvant B : Cyclohexanol (30) - Acétonitrile (33) 70-30			

de chacun des composants des mélanges vis à vis des deux polymères (catégories 3, 4 et 5 avec la même signification que dans la 2ème partie - III - B).

2°) - Mode opératoire

Les liquides utilisés ont le même degré de pureté que ceux employés dans l'étude portant sur les solvants simples. Les fractions volumiques indiquées correspondent aux volumes des liquides mélangés : on ne tient pas compte des éventuels changements de volume pouvant survenir au cours du mélange.

Pour chacune des combinaisons considérées, on fait varier la fraction volumique des constituants de 5 en 5 %, de façon à couvrir, autant que possible, la totalité du domaine de composition. Les conditions opératoires sont les mêmes qu'avec un solvant pur, notamment la concentration en polymère qui est toujours de 20 g/100 ml. Toutefois, pour ces mélanges, nous n'avons pu, quant à leur action vis à vis des copolymères, adopter une classification en cinq catégories comme pour les solvants simples. Nous nous contentons de les classer en deux catégories distinctes :

- la première, pour laquelle nous avons de véritables collodions, correspondant sensiblement aux catégories 1 et 2 des solvants simples (solubles)

- la seconde, pour laquelle nous avons une action du mélange allant du collodion "limite" ou du gel à la non-solubilité, correspondant aux catégories 3, 4 et 5 des solvants simples et que nous considérerons, arbitrairement dans certains cas, comme des non-solvants.

3°) - Résultats

Pour les copolymères A et B, nous avons obtenu, pour un domaine de composition bien défini, à partir des mélanges constitués de non-solvants, des collodions parfaitement limpides et peu visqueux (par exemple avec les mélanges acétonitrile-benzène). De la même façon, l'ajout d'un non-solvant à un liquide donnant un gel, permet l'obtention d'un collodion parfaitement limpide (cas de la diisobutylcétone à laquelle on ajoute de l'acétonitrile).

Les résultats obtenus (domaines de compositions pour lesquelles on a solubilité) sont indiqués, pour les deux copolymères, dans le tableau 6. Ceci nous a permis d'établir les diagrammes de solubilité correspondants (figures 5 et 6) qui apparaissent comme parfaitement homogènes. Leur superposition (figure 7) montre, comme dans le cas des solvants simples, et dans le même sens, un léger écart de comportement entre les deux polymères.

Ainsi, il apparaît possible, moyennant certaines précautions, notamment en évitant les compositions dans lesquelles les liaisons hydrogène prennent une part prépondérante (cas des mélanges M 10, 11, 12 et 13 où l'un des constituants est soit le méthanol, soit le butanol), d'établir le domaine de solubilité de copolymères polaires à partir, uniquement, de combinaisons de non-solvants ou de liquides ne présentant qu'une affinité médiocre vis à vis des polymères.

B - Mesures de viscosité inhérente $[\eta]$

Pour compléter cette étude, nous avons effectué, dans des mélanges de non-solvants amenant la solubilité du polymère, des mesures de viscosité inhérente $[\eta]$ dans les mêmes conditions que pour les solvants simples. Les mélanges choisis, binaires et ternaires, ainsi que les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 7.

FIGURE 5 - Diagramme de solubilité du Copolymère A dans des mélanges de non-solvants

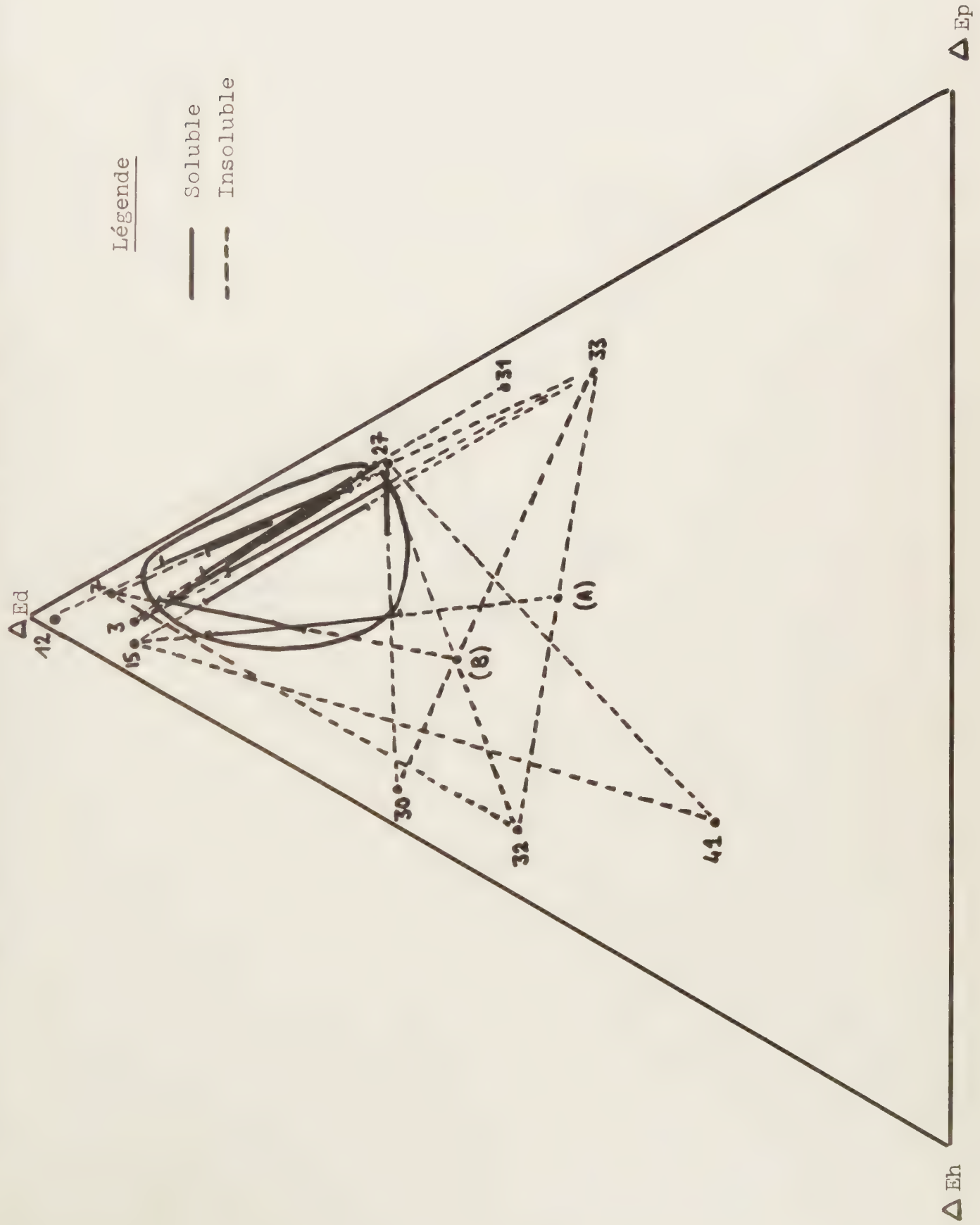


FIGURE 5 - Diagramme de solubilité du Copolymère B dans les mélanges de non-solvants

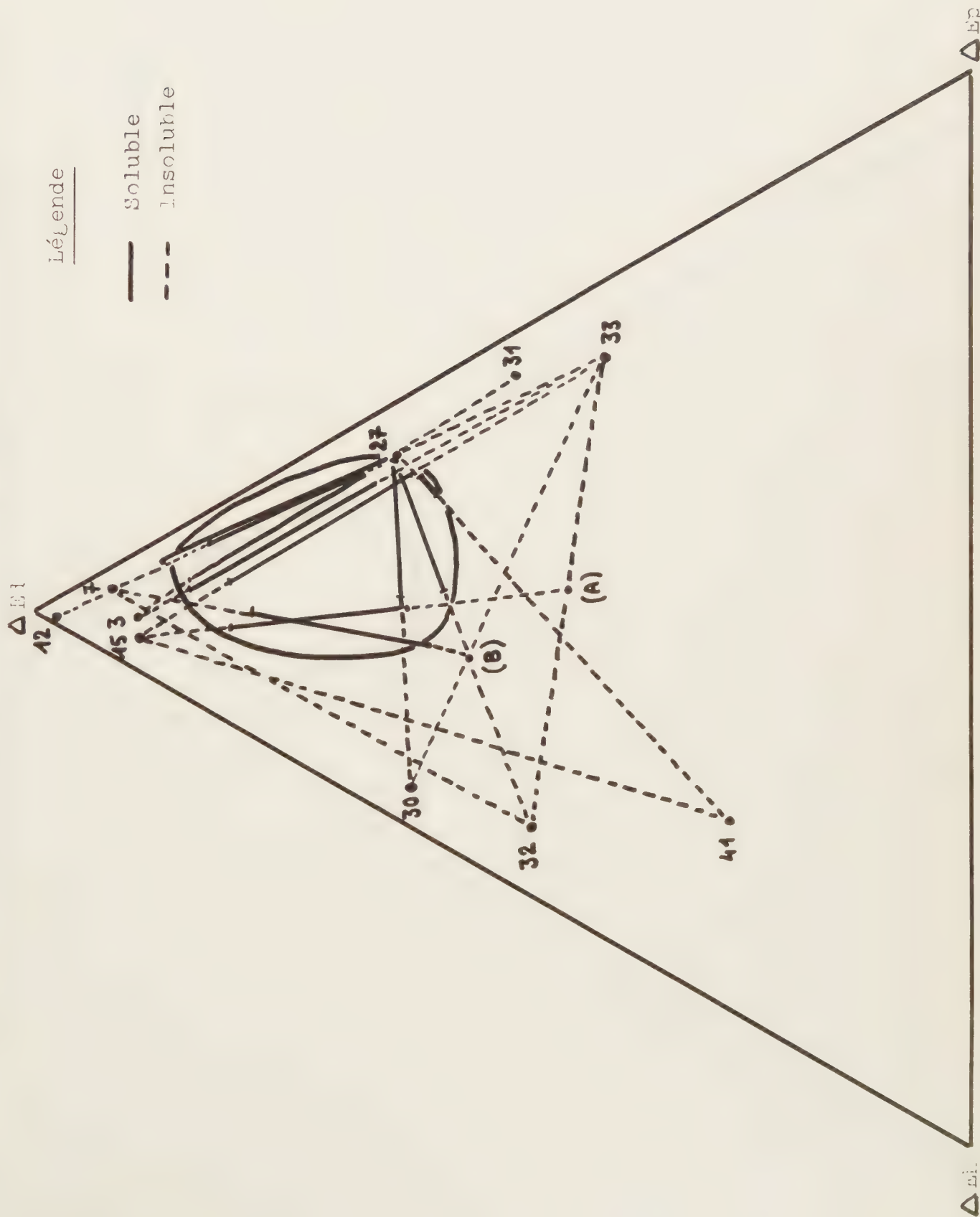
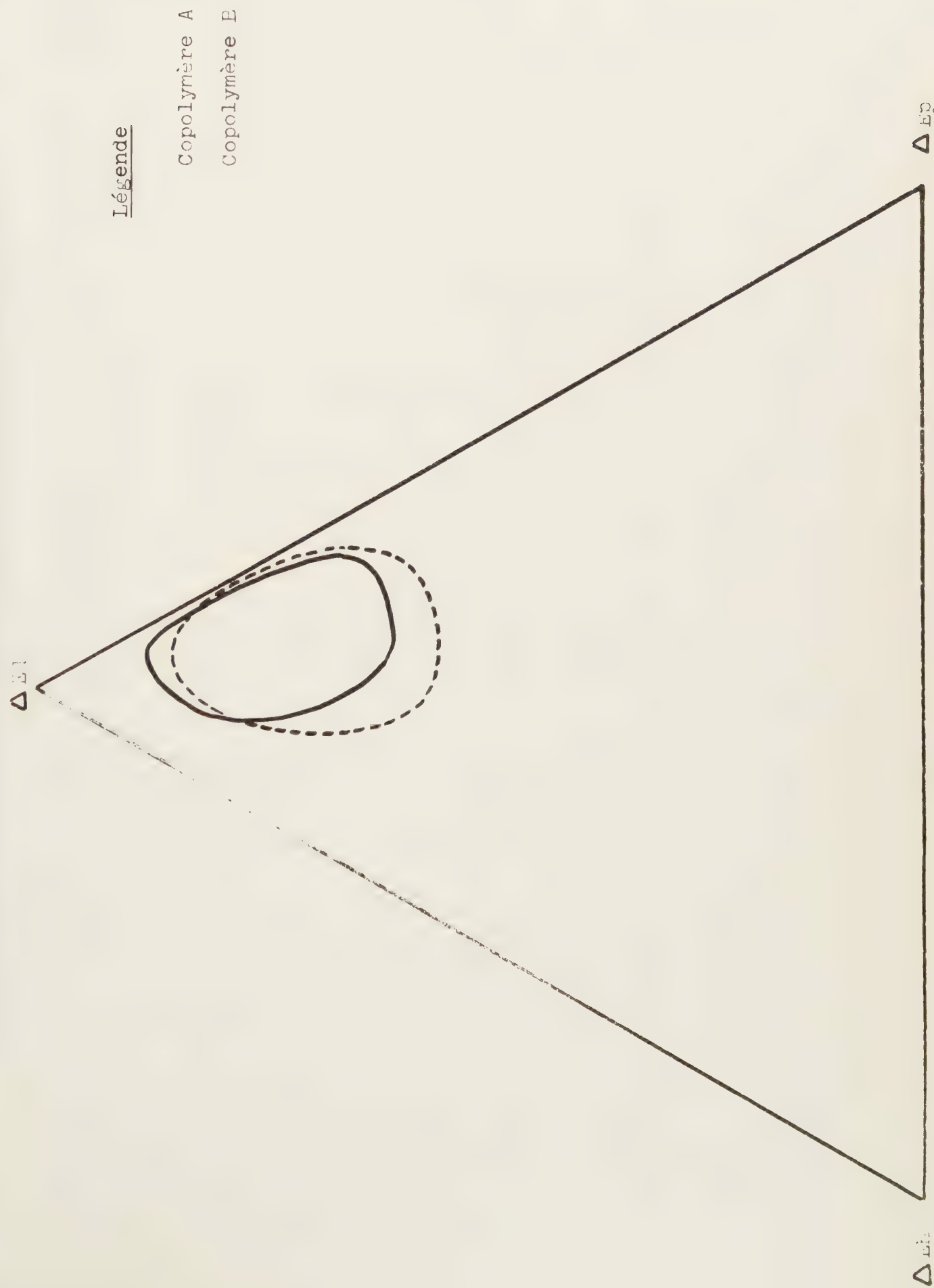


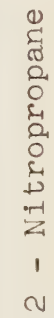
FIGURE 7 : Comparaison des diagrammes de solubilité des Copolymères A et E



RESULTATS DES MESURES DE VISCOSITE INHERENTE $\{\eta\}$ DANS LES MELANGES

Référence du mélange solvant:	Copolymère utilisé	Valeur de $\{\eta\}$ en fonction de la composition du mélange ($\phi_1 \cdot \phi_2$):									
		10-90	15-85	20-80	25-75	30-70	40-60	50-50	60-40	70-30	80-20
M 1	A	0,398	-	0,390	-	-	-	-	-	-	-
-	B	0,409	-	0,421	-	0,454	0,470	0,466	0,454	0,415	-
M 2	A	0,373	-	0,403	-	0,405	0,404	0,370	-	-	-
-	B	0,340	-	0,382	-	0,407	0,379	0,374	-	-	-
M 4	A	-	0,393	0,401	0,408	0,406	0,388	0,378	-	-	-
-	B	-	-	0,368	-	0,384	0,392	0,372	0,368	-	-
M 5	A	-	-	0,395	-	0,403	0,390	0,374	-	-	-
-	B	-	-	0,374	-	0,384	0,382	0,376	-	-	-
M 8	A	-	-	0,373	-	0,382	0,378	0,358	0,355	-	-
-	B	-	-	-	-	0,415	0,421	0,412	0,410	0,389	-
M 9	A	0,340	-	0,409	-	0,412	0,388	-	-	-	-
-	B	-	-	-	-	-	0,436	0,450	0,470	0,457	0,428
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,410

Acétonitrile



Cyclohexanol

FIGURE 3 B : Mesures de $\{\eta\}$ dans les mélanges sol ants

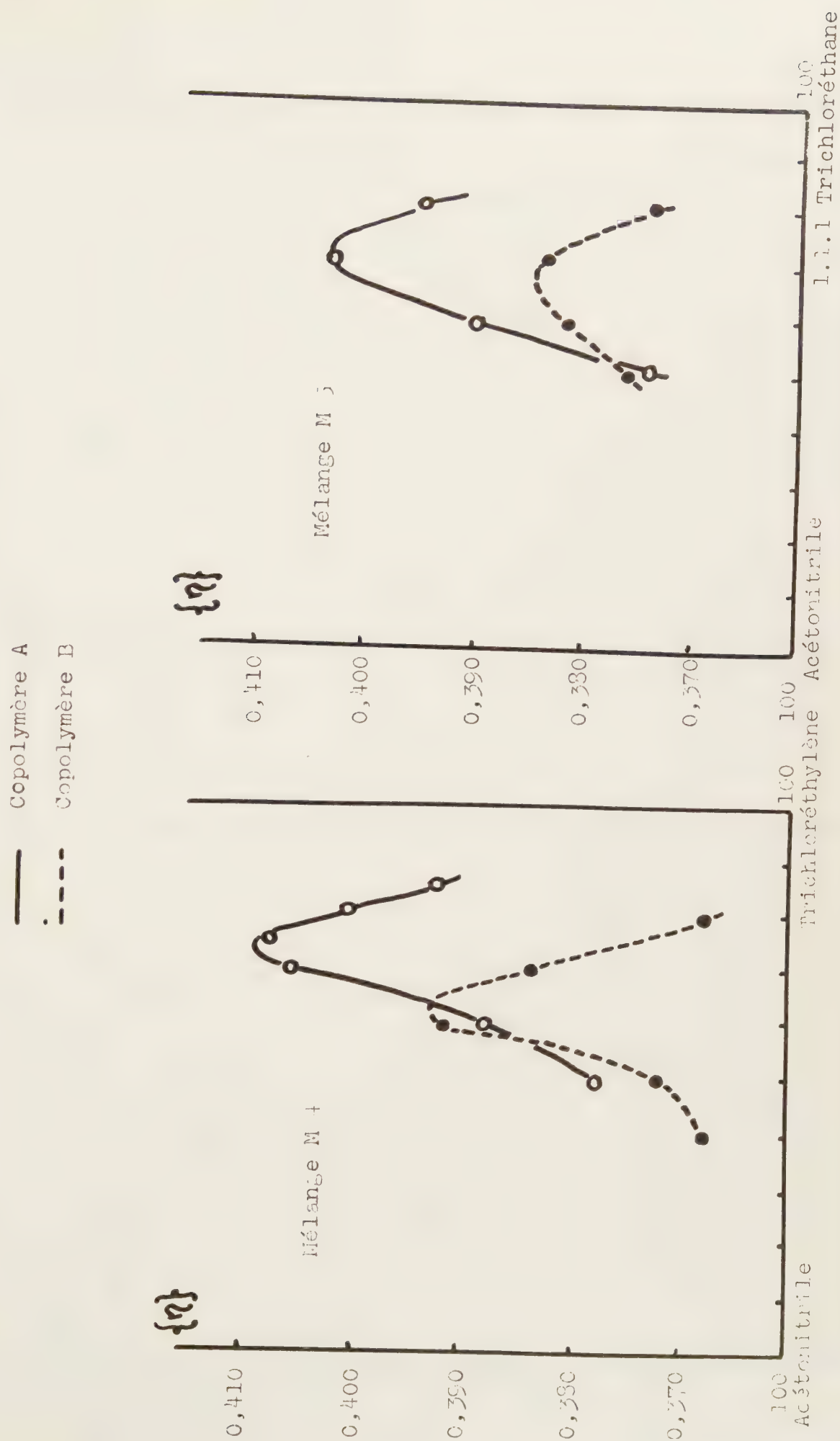
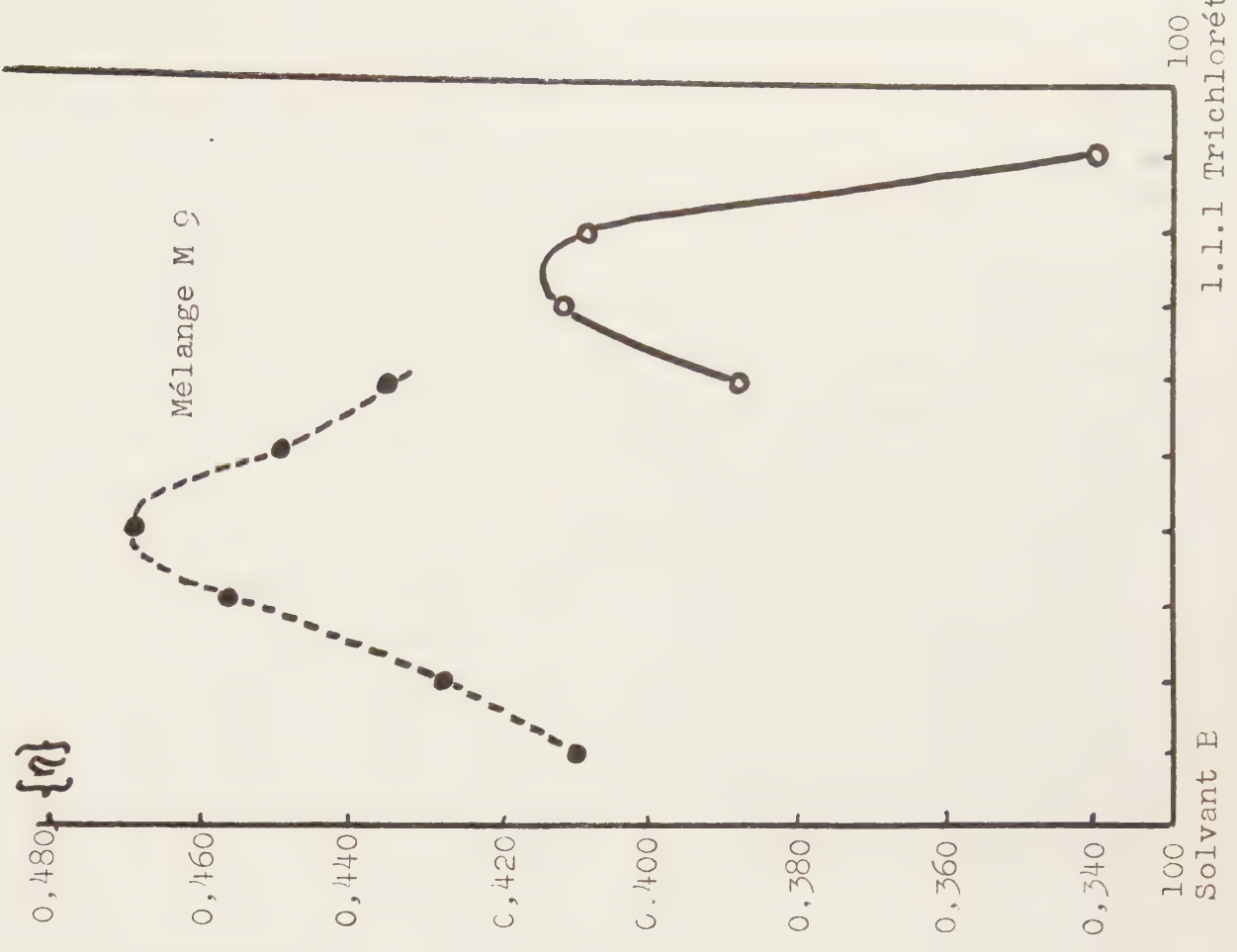
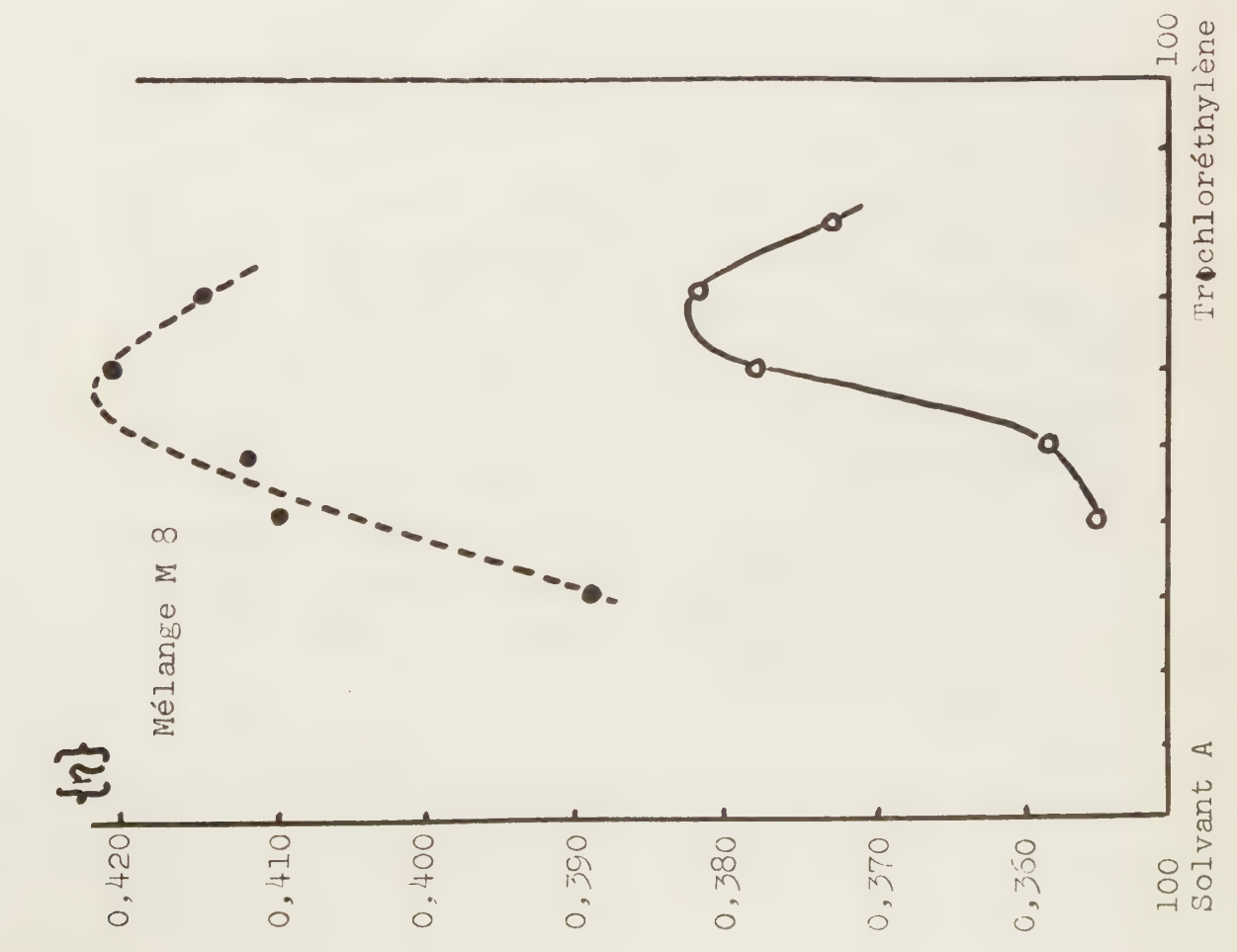


FIGURE 3 C - Mesures de $[\eta]$ dans les mélanges solvants

— Copolymère A

--- Copolymère B



Pour chaque combinaison, nous avons tracé la courbe nous donnant $\{\eta\}$ en fonction de la composition du mélange (voir figures 8A, 8B et 8C). Nous constatons que, dans tous les cas, la valeur mesurée de $\{\eta\}$ passe par un maximum, ce qui démontre l'existence d'une composition du mélange pour laquelle le pouvoir solvant vis à vis du polymère est optimal. L'examen des figures 8A, 8B et 8C nous montre également, si l'on désire comparer les deux copolymères entre eux, que la composition donnant la valeur maximale de $\{\eta\}$, se déplace vers les composés les plus polaires (acétonitrile, solvant A* et solvant B*) lorsque l'on passe du copolymère A au copolymère B, ce qui confirme pleinement les observations faites en solution concentrée.

IV - CONCLUSION

Bien qu'extrêmement complexe sur le plan théorique, le traitement des systèmes ternaires constitués de deux liquides et d'un polymère peut se faire d'une façon pratiquement quantitative en s'aidant de la représentation tridimensionnelle de la densité d'énergie cohésive, moyennant toutefois certaines précautions. Si l'on se limite aux combinaisons de liquides ayant chacun, pris isolément, une affinité comparable vis à vis du polymère et si l'on écarte les cas où l'importance des liaisons hydrogène peut devenir prépondérante, il est possible, par un choix judicieux des composés en présence, de prévoir avec certitude les mélanges qui seront solvants d'un polymère polaire donné.

./.

* Solvant A : Butanol - Acétonitrile 50-50

Solvant B : Cyclohexanol - Acétonitrile 70-30

Dans le domaine pour lequel on a solubilité, il existe, comme le montrent les mesures de viscosité inhérente effectuées, une composition pour laquelle les propriétés solvantes sont optimales. Ceci est particulièrement intéressant, car l'on peut ainsi rechercher avec succès et d'une façon systématique, les combinaisons solvantes qu'on n'arrivait précédemment, qu'à découvrir empiriquement en multipliant le nombre des essais.

4ème Partie

PREVISION DE LA SOLUBILITE DES COPOLYMERES PAR LE CALCUL

I - INTRODUCTION

La représentation tridimensionnelle de la densité d'énergie cohésive permet, comme nous venons de le voir, de limiter grandement le nombre des essais pratiques quant au choix des solvants d'un polymère donné. Cependant, nous allons examiner s'il n'est pas possible d'arriver à un résultat identique, uniquement par le calcul, sans essais préalables, et cela par une méthode aussi simple que possible, ne nécessitant pas de calculs longs et fastidieux, dépassant, en labeur, l'expérimentation pure et simple. La notion de paramètre de solubilité reste toujours le point de départ de cette nouvelle approche du problème.

II - CALCUL DES PARAMETRES DE SOLUBILITE DES POLYMERES

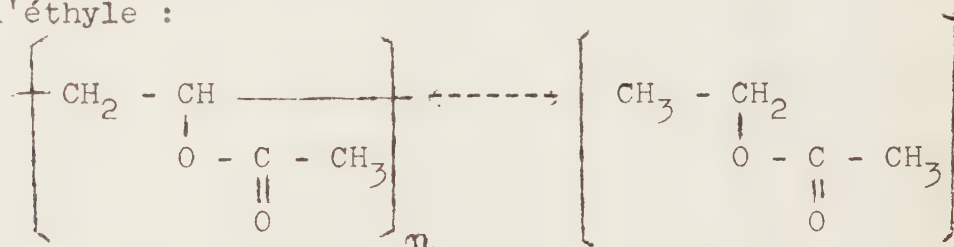
A - Principe de la méthode

La méthode de SMALL (21) que nous avons décrite dans la première partie de ce travail (1ère Partie - V - B - 2°) permet d'accéder, par le calcul, avec une assez bonne précision, au paramètre de solubilité, δ , des polymères. Mais, cette grandeur s'étant avérée insuffisante pour expliquer le comportement des solvants vis à vis des polymères, le besoin s'est fait sentir de perfectionner la méthode de SMALL en trouvant un mode de calcul qui permette, comme pour les solvants, de décomposer le paramètre de solubilité des polymères en deux parties, l'une non polaire (δ_d)

l'autre polaire (δ_a) regroupant les interactions purement polaires et les liaisons hydrogène, de façon à avoir :

$$\delta^2_{\text{polymère}} = \left(\frac{d \sum F}{M} \right)^2 = \delta_d^2 + \delta_a^2$$

où d est la densité du polymère et M sa masse moléculaire et $\sum F$ la somme des "constantes d'attractions molaires" de SMALL (21) (voir tableau 8). C'est ce qu'ont fait BLANKS et PRAUSNITZ (41) en faisant appel, comme pour les solvants, à la notion de composé homomorphe, à cela près que si l'homomorphe d'un liquide polaire est l'hydrocarbure saturé qui s'en rapproche le plus au point de vue forme et dimensions (2ème Partie - II - B), celui du polymère est le liquide dont la structure est la plus voisine de celle du motif monomère du polymère. Ainsi l'homomorphe de l'acétate de polyvinyle est l'acétate d'éthyle :



Avant d'aller plus loin, une remarque s'impose : le terme composé homomorphe utilisé indifféremment pour les solvants et pour les polymères, n'a pas la même signification dans les deux cas. Pour les polymères, il désigne un composé polaire, alors que pour les liquides il s'agit d'un composé non polaire. Aussi, afin d'éviter ultérieurement toute confusion possible, proposons-nous l'appellation de "composé homostructural" pour les polymères.

T A B L E A U 8

CONSTANTES D'ATTRACTIONS MOLAIRES F, DE SMALL (21) à 25° C

Groupement	F en (cal/cm ³) ^{1/2}	Groupement	F en (cal/cm ³) ^{1/2}
- CH ₃	214	:H (variable)	80-100
- CH ₂ -	133	:O (éther)	70
- CH <	28	:C = O (cétones)	275
>C<	- 93	:COO (esters)	310
CH ₂ =	190	:CN	410
- CH =	111	:Cl(isolé-CHCl-)	270
>C =	19	:Cl(double-CCl ₂ -)	260
CH≡C -	285	:Cl(triple-CCl ₃ -)	250
- C≡C -	222	:Br (isolé)	340
Phényl	735	:I (isolé)	425
Phénylène(o,m,p)	658	:CF ₂ } dans les	150
Naphtyl	1146	:CF ₃ } hydro-	274
Cycle en C5	105 - 115	:SH (thiols)	315
Cycle en C6	95 - 105	:NO ₂ (composés	~ 440
		nitrés ali-	
		phatiques)	
Conjugaison	20 - 30	:PO ₄ (phosphates	~ 500
		organiques)	

Connaissant les deux paramètres S_d et S_a du composé homostuctural et en admettant que la contribution des différents types d'interactions soit la même dans le polymère que dans le composé homostuctural choisi, on peut écrire :

$$\frac{S_d^2 \text{ polymère}}{S^2 \text{ polymère}} = \frac{S_d^2 \text{ homostuctural}}{S^2 \text{ homostuctural}} \quad \text{et} \quad \frac{S_a^2 \text{ polymère}}{S^2 \text{ polymère}} = \frac{S_a^2 \text{ homostuctural}}{S^2 \text{ homostuctural}}$$

d'où un moyen de calculer les paramètres de solubilité partiels du polymère.

B - Application aux copolymères A et B

Les copolymères A et B, faisant l'objet de la présente étude, sont des copolymères statistiques que l'on peut considérer, en première approximation, comme des mélanges des différents motifs monomères, auxquels on peut appliquer la règle donnant le paramètre de solubilité des mélanges de liquides, connaissant le paramètre de solubilité (S_1) de chacun des constituants, (ici celui des homopolymères) ainsi que leurs fractions volumiques (ϕ_1) que nous prendrons égales aux fractions pondérales

$$S_m = \sum_{n=1}^{n=i} \phi_i S_i$$

Nous allons étendre ce traitement, déjà proposé (144), aux paramètres de solubilité partiels en écrivant :

$$S_d^m = \sum_{n=1}^{n=i} \phi_i S_d^i \quad \text{et} \quad S_a^m = \sum_{n=1}^{n=i} \phi_i S_a^i$$

Dans le cas des copolymères A et B, les homopolymères à considérer sont les suivants : acétate de polyvinyle, chlorure de polyvinyle et alcool polyvinylique auxquels correspondent, respectivement, comme "composé homostuctural" l'acétate d'éthyle, le chlorure d'éthyle et l'éthanol. Dans le tableau 9, nous avons fait figurer, pour les trois homopolymères, les valeurs calculées de δ , δ_d et δ_a ainsi que les valeurs expérimentales de δ disponibles (40, 51, 52, 98, 145).

T A B L E A U 9

PARAMETRES DE SOLUBILITE DES HOMOPOLYMERES

Homopolymère	δ expérimental	δ calculé	δ_d	δ_a
Acétate de polyvinyle	9,40	9,40	7,72	5,36
Chlorure de polyvinyle	9,5 - 9,7	9,55	8,16	4,96
Alcool polyvinylique	-	14,15	8,65	11,65

On constate que, pour l'acétate de polyvinyle et le chlorure de polyvinyle, les valeurs calculées de δ sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales. Quant à l'alcool polyvinylique, la valeur calculée, indiquée pour δ , est une valeur moyenne à cause de l'imprécision que l'on a sur la contribution qu'apportent les groupes OH au paramètre de solubilité des polymères (18). Nous ne possédons pas, pour ce polymère, de valeur expérimentale de δ .

Ces données calculées, permettent d'accéder aux valeurs correspondantes de δ , δ_d et δ_a pour les

./.

copolymères A et B. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

T A B L E A U 10

PARAMETRES DE SOLUBILITE DES COPOLYMERES A et B

Copolymère	S	S_d	S_a
A	9,52	8,09	5,02
B	9,81	8,17	5,38

C - Confrontation avec l'expérience

Pour les deux copolymères A et B, des mesures de viscosité inhérente, effectuées dans des solvants simples, ont montré que les meilleurs solvants des deux copolymères étaient l'isophorone, le tétrahydrofurane et la cyclohexanone, sans qu'il soit possible de faire une distinction entre ceux-ci (2ème partie : tableaux 2 et 3). Or, les meilleurs solvants d'un polymère sont ceux dont les paramètres de solubilité sont sensiblement égaux à ceux du polymère, ce qui nous donne, pour les deux copolymères, des valeurs de S , S_d et S_a comprises entre les limites suivantes, correspondant aux valeurs des paramètres de solubilité des trois solvants :

$$9,52 < S < 9,88$$

$$8,10 < S_d < 8,65$$

$$4,78 < S_a < 5,37$$

Ceci démontre qu'il existe une corrélation très étroite entre les valeurs calculées des paramètres de solubilité des deux copolymères et celles déterminées expérimentalement.

./.

III - CALCUL DU PARAMETRE D'INTERACTION DE FLORY-HUGGINS

A - Le terme entropique et le terme enthalpique

Comme nous l'avons déjà vu (1ère Partie - V - A), le paramètre d'interaction χ de FLORY-HUGGINS, intervenant dans l'énergie libre de dissolution du polymère, est la somme de deux termes, l'un entropique χ_s , l'autre enthalpique χ_h avec

$$\chi = \chi_s + \chi_h$$

Quel que soit le solvant, χ_s est sensiblement constant à quelques restrictions près, dont nous avons déjà discuté, ce qui fait que χ_h conditionne la solubilité. Si l'on arrive à évaluer χ_h , a priori on peut espérer prédire le comportement d'un système polymère-solvant. Or, χ_h peut s'exprimer en fonction des paramètres de solubilité du polymère (δ_2) et du solvant (δ_1) ainsi que du volume molaire V_1 de ce dernier (3, 40).

$$\chi_h = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Ceci, en fait, ne s'applique qu'aux composés non-polaires, pour lesquels la règle de la moyenne géométrique est respectée. Voyons comment nous pouvons calculer χ_h lorsque les composés en présence sont polaires.

B - Calcul du terme enthalpique (41)

χ_h pouvant être mis sous la forme ci-dessus, cela signifie, d'après SCATCHARD et HILDEBRAND (2, 3, 16), que ce terme est proportionnel à la chaleur de mélange du polymère et du solvant. Nous avons :

$\chi_h = \frac{V_1}{RT} A_{12}$, A_{12} restant à évaluer dans le cas où la règle de la moyenne géométrique ne s'applique plus.

Dans ce qui suit, nous ne ferons, temporaire-ment, aucune distinction entre molécules de solvant et macromolécules. En effet ces dernières, dans le calcul de χ , sont considérées comme formées de segments ayant un volume voisin de celui occupé par les molécules de solvant. Aussi, nous préoccuperons-nous seulement des interactions entre molécules de solvants et segments macromoléculaires, le traitement étant le même que pour les mélanges de solvants.

Si nous reprenons l'expression nous donnant l'énergie d'interaction U_{12} entre espèces moléculaires différentes (lère Partie - IV - B - 1°) en fonction des forces de dispersion, d'orientation et d'induction, à l'exclusion des interactions spécifiques (liaisons hydrogène), nous avons :

$$U_{12} = \left(\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3KT} + \frac{3 I_1 I_2 \alpha_1 \alpha_2}{2 (I_1 + I_2)} + \alpha_1 \mu_2 + \alpha_2 \mu_1 \right) \frac{1}{r^6}$$

Nous avons vu que la quantité $\xi = \frac{U_{12}}{(U_{11} - U_{22})}^{1/2}$ reliant les énergies d'interactions entre molécules semblables (U_{11} et U_{22}) et molécules dissemblables (U_{12}) n'était égale à 1 (donc le mélange suivait la règle de la moyenne géométrique) que lorsque l'on avait affaire à des forces de dispersion (composés non polaires).

GARDON (18) a décrit une méthode permettant d'accéder à ξ , donc d'évaluer les écarts à la règle de la moyenne géométrique. En un premier temps, il calcule la polarité partielle (p) du solvant qui est le rapport entre l'intensité des interactions polaires et la totalité des interactions (dispersion + polarité + induction).

Ceci a été fait pour la majorité des solvants usuels (18). Malheureusement, il est très malaisé d'accéder aux mêmes grandeurs pour les polymères, ce qui fait que la méthode de calcul de ϵ , qui utilise p , n'est pas applicable quantitativement, dans la majorité des cas, aux solutions macromoléculaires. Toutefois, sur la figure 9, nous avons porté les valeurs de ϵ calculées par cette méthode en fonction des polarités respectives p_A et p_B des deux composants. Il en ressort, en première approximation que :

1°) - Lorsque les deux composants sont également polaires ($p_A = p_B$), on se trouve, pratiquement, dans les conditions d'application de la règle de la moyenne géométrique.

2°) - Lorsqu'un seul des composants est polaire, cette règle ne s'applique plus, à cause des phénomènes d'induction.

Ces résultats vont nous permettre d'explicitier A_{12} en fonction des paramètres de solubilité partiels du solvant et du polymère. Lorsqu'on mélange un composé 1 avec un composé 2, on détruit des interactions 1-1 (énergie U_{11}) et 2-2 (énergie U_{22}) pour former des interactions 1-2 (énergie U_{12}), l'énergie mise en jeu est égale à A_{12} et nous avons

$$A_{12} = U_{11} + U_{22} - 2 U_{12}$$

Trois cas distincts peuvent se présenter :

a) les deux espèces en présence sont non-polaires. A_{12} , puisque la règle de la moyenne géométrique s'applique, s'exprime (1ère partie - IV - A) à l'aide du paramètre de solubilité des composants ($\delta = \delta_d$ et $\delta_a = 0$) nous avons :

FIGURE 9 : Ecart à la règle de la moyenne géométrique (ϵ) apportés par la polarité partielle p_A et p_B des deux composants du mélange

(D'après J.L. Gardon - 18)

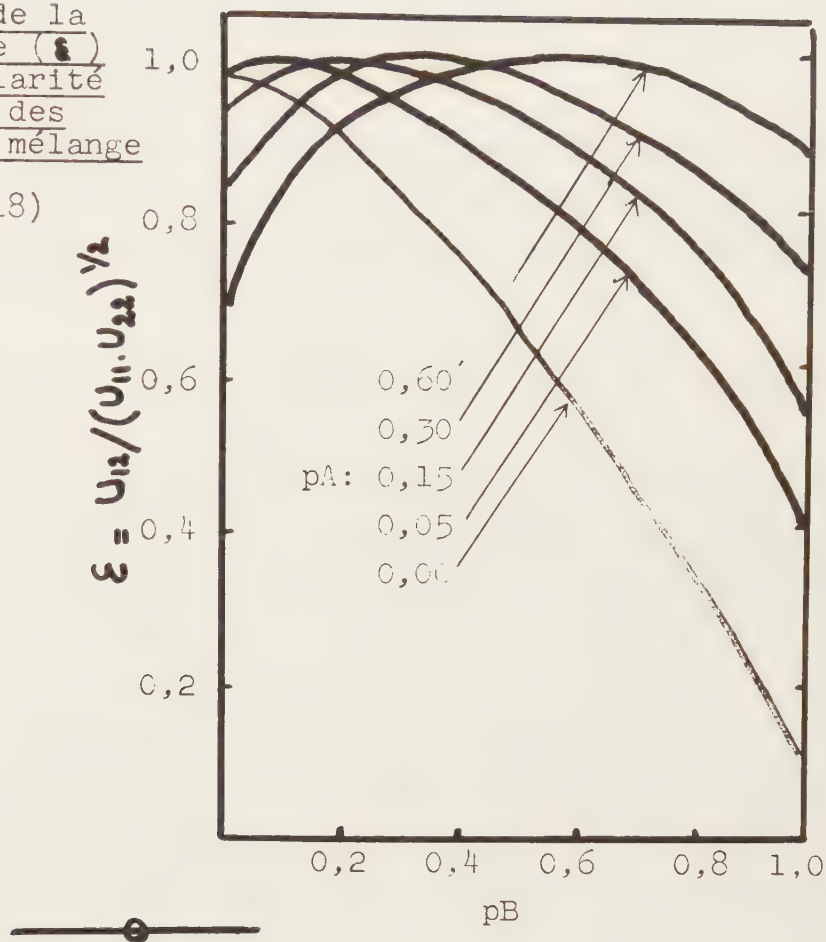
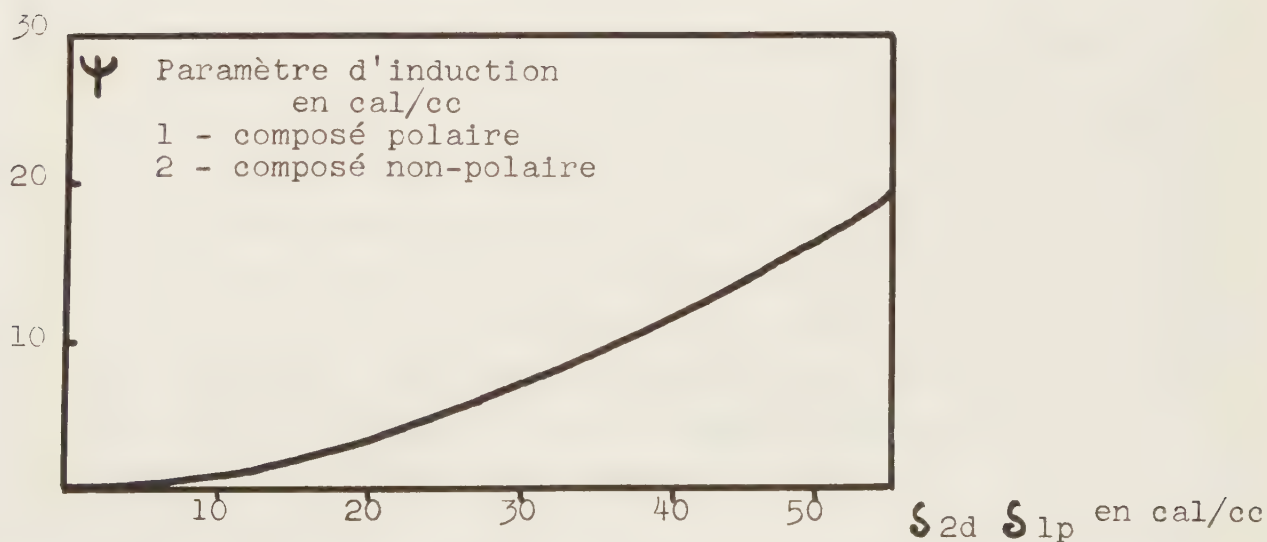


FIGURE 10



Contribution des phénomènes d'induction à la chaleur de mélange

(D'après Blanks & Prausnitz - 41)

$$A_{12} = (\delta_{1d} - \delta_{2d})^2, \text{ d'où } \chi_h = \frac{V_1}{RT} (\delta_{1d} - \delta_{2d})^2$$

b) - une des deux espèces en présence est polaire ($\delta_{1a} \neq 0, \delta_{2a} = 0$). Comme nous venons de le voir, on ne peut pas négliger les forces d'induction et nous avons

$$A_{12} = (\delta_{1d} - \delta_{2d})^2 + \delta_{1a}^2 - 2\psi$$

où ψ est un paramètre empirique, qui traduit les phénomènes d'induction. ψ a été déterminé par BLANKS et PRAUSNITZ (41) à partir de nombreux essais pratiques. La figure 10 permet d'accéder graphiquement à ψ .

c) - les deux molécules sont polaires. Dans ce cas, l'incidence des forces d'induction vis à vis de la règle de la moyenne géométrique devenant, sinon nulle, du moins faible, nous pouvons écrire que celle-ci s'applique séparément pour les forces de dispersion et les forces polaires d'où

$$A_{12} = (\delta_{1d} - \delta_{2d})^2 + (\delta_{1a} - \delta_{2a})^2$$

Ainsi, il s'avère possible de calculer χ_h pour les polymères polaires, sous réserve que ceux-ci ne donnent pas d'associations préférentielles avec les solvants. Sur la figure 11 nous avons porté les valeurs expérimentales de χ , obtenues avec du polyméthacrylate de méthyle dans différents solvants, en fonction des valeurs de χ obtenues par le calcul ($\chi = 0,34 + \chi_h$). Bien que les valeurs ne soient pas identiques, on note que les valeurs obtenus expérimentalement et par le calcul varient dans le même sens (41).

FIGURE 11 - Polyméthacrylate de Méthyle : χ experimental en fonction de χ calculé
(D'après Blanks & Prausnitz - '41)



C - Analogie du mode de calcul proposé avec la formule de STOCKMAYER

Pour les solutions de copolymères binaires, le paramètre d'interaction χ peut s'exprimer à l'aide des paramètres d'interaction de chacun des homopolymères à l'aide de la formule donnée par STOCKMAYER (146) :

$$\chi_1 = \phi_A \chi_{1A} + \phi_B \chi_{1B} - \phi_A \phi_B \chi_{AB}$$

où χ_{1A} et χ_{1B} sont les paramètres d'interaction des homopolymères avec le solvant 1 et χ_{AB} un paramètre rendant compte des interactions entre les deux homopolymères A et B. ϕ_A et ϕ_B sont les fractions volumiques des composants A et B dans le copolymère. Cette équation n'est pleinement valable que si les hypothèses suivantes, ayant servi à son établissement, sont respectées :

a) - les chaînes macromoléculaires sont plus longues que la longueur moyenne des séquences de chacun des monomères dans le copolymère.

b) - on ne tient compte que des interactions entre segments macromoléculaires voisins.

c) - les molécules de solvant et les deux types de segments macromoléculaires doivent avoir un volume voisin.

L'expression de STOCKMAYER montre que, du fait de la répulsion entre motifs monomères différents (χ_{AB} grand), un copolymère a tendance à prendre en solution une configuration allongée (χ_1 petit).

SHIBUYA (147) a donné pour les copolymères une formule identique mais avec, toutefois, un terme supplémentaire :

$$\chi_1 = \phi_A \chi_{1A} + \phi_B \chi_{1B} - \phi_A \phi_B \chi_{AB} + \alpha \lambda (\phi_A \phi_B)^2 \chi_{AB}$$

où α est une restriction apportée par le mode d'enchaînement des motifs monomères et λ une constante dépendant des interactions entre les deux homopolymères : $\lambda = 0$ lorsque ceux-ci sont compatibles et $\lambda = 4$ pour une incompatibilité totale.

Dans ce qui suit, nous n'utiliserons que la formule de STOCKMAYER, que nous allons expliciter à partir des paramètres de solubilité du solvant et de chacun des homopolymères, car nous avons :

$$\chi_{1A} = \chi_s + V_1/RT (\delta_1 - \delta_A)^2$$

$$\chi_{1B} = \chi_s + V_1/RT (\delta_1 - \delta_B)^2$$

et $\chi_{AB} = V_1/RT (\delta_A - \delta_B)^2$ d'après SCOTT (81)

Le terme entropique χ_s étant pratiquement constant quel que soit le système considéré, nous nous limiterons au calcul de χ_{1h} , qui s'écrit alors :

$$\chi_{1h} RT/V_1 = \phi_A (\delta_1 - \delta_A)^2 + \phi_B (\delta_1 - \delta_B)^2 - \phi_A \phi_B (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (a)$$

Cette formule peut être encore explicitée en utilisant pour χ la relation faisant appel aux paramètres de solubilité partiels

$$\chi_{1i} = V_1/RT \left[(\delta_{1d} - \delta_{id})^2 + (\delta_{1a} - \delta_{ia})^2 \right]$$

./.

ce qui nous donne pour χ_{1h} l'expression suivante

$$\chi_{1h}^{RT/V_1} = \phi_A \left[(\delta_{1d} - \delta_{Ad})^2 + (\delta_{1a} - \delta_{Aa})^2 \right] + \\ \phi_B \left[(\delta_{1d} - \delta_{Bd})^2 + (\delta_{1a} - \delta_{Ba})^2 \right] - \phi_A \phi_B \\ \left[(\delta_{Ad} - \delta_{Bd})^2 + (\delta_{Aa} - \delta_{Ba})^2 \right]$$

d'où un moyen d'accéder à χ_h , pour un copolymère, en appliquant cette formule relativement compliquée.

Pour notre part, nous calculons préalablement le paramètre de solubilité du copolymère, comme nous l'avons indiqué, à partir des paramètres de solubilité des homopolymères :

$$\delta_m = \phi_A \delta_A + \phi_B \delta_B$$

$$\text{d'où } \chi_{1h} = V_1/RT (\delta_1 - \delta_m)^2$$

$$\text{soit } \chi_{1h}^{RT/V_1} = \delta_1^2 - (\phi_A \delta_A + \phi_B \delta_B)^2 \quad (b)$$

Examinons les équations (a) et (b) et explicitons le second membre de (a)

$$\phi_A (\delta_1 - \delta_A)^2 + \phi_B (\delta_1 - \delta_B)^2 - \phi_A \phi_B (\delta_A - \delta_B)^2 \\ = \phi_A (\delta_1^2 + \delta_A^2 - 2 \delta_1 \delta_A) + \phi_B (\delta_1^2 + \delta_B^2 - 2 \delta_1 \delta_B) - \\ \phi_A \phi_B (\delta_A^2 + \delta_B^2 - 2 \delta_A \delta_B)$$

./.

$$\begin{aligned}
 &= S_1^2 (\phi_A + \phi_B) + S_A^2 (\phi_A - \phi_A \phi_B) + S_B^2 (\phi_B - \phi_A \phi_B) \\
 &\quad - 2 \phi_A S_1 S_A - 2 \phi_B S_1 S_B + 2 \phi_A \phi_B S_A S_B \\
 &= S_1^2 + \phi_A^2 S_A^2 + \phi_B^2 S_B^2 - 2 S_1 (\phi_A S_A + \phi_B S_B) \\
 &\quad + 2 \phi_A \phi_B S_A S_B \quad (a')
 \end{aligned}$$

Faisons de même pour celui de (b)

$$\begin{aligned}
 &\left[S_1 - (\phi_A S_A + \phi_B S_B) \right]^2 = \\
 &S_1^2 - 2 S_1 (\phi_A S_A + \phi_B S_B) + \phi_A^2 S_A^2 + \phi_B^2 S_B^2 + \\
 &\quad 2 \phi_A \phi_B S_A S_B \quad (b')
 \end{aligned}$$

Nous constatons que les expressions (a') et (b') sont rigoureusement identiques. Ainsi la formule (b) que nous proposons, pour le calcul de χ_h , est plus simple que celle de STOCKMAYER, bien que les deux soient identiques. Nous calculons, au départ, une fois pour toutes S_m ,

S_d^m et S_a^m du copolymère connaissant ceux des homopolymères comme nous l'avons vu, ce qui nous donne, pour χ_h , l'expression suivante :

$$\chi_h = \frac{V_1}{RT} \left[(S_{ld} - S_{md})^2 + (S_{la} - S_{ma})^2 \right]$$

La méthode de calcul que nous préconisons a également l'avantage de pouvoir s'appliquer aux polymères contenant plus de deux motifs monomères car les formules donnant S_m , S_d^m et S_a^m peuvent correspondre à un nombre de motifs supérieur à 2 (4ème Partie - II - B).

IV - CALCUL POUR LES SOLVANTS SIMPLES

Afin de démontrer la validité de la méthode de calcul proposée ci-dessus pour χ_h , faisant appel aux paramètres de solubilité partiels (méthode de BLANKS et PRAUSNITZ), nous l'avons appliquée aux deux copolymères A et B. Parallèlement, nous avons également calculé χ_h en n'utilisant que le paramètre de solubilité global, soit :

$$\chi_h = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_m)^2$$

Les caractéristiques des solvants, utilisés pour le calcul de χ_h (volume molaire V_m ; paramètres de solubilité δ , δ_d , δ_a , dont les valeurs sont données par BLANKS et PRAUSNITZ (41) et HANSEN (73),) sont rassemblées dans le tableau 11. Les valeurs calculées de χ_h , par les deux méthodes et pour les deux copolymères, se trouvent dans les tableaux 12 et 13, ainsi que les résultats expérimentaux obtenus en solution concentrée. Les liquides organiques sont classés de 1 à 5 en fonction de leur action sur le polymère (voir 2ème Partie III - B) et nous ne considérons, comme solvant, que ceux entrant dans les catégories 1 à 3.

Nous avons $\chi = \chi_s + \chi_h$ et la solubilité n'est possible, d'après la théorie, que lorsque χ est inférieur ou égal à une valeur limite de 0,5. χ_s , terme entropique, est sensiblement constant ; certains auteurs prennent 0,27 (40) d'autres 0,34 (41) nous prendrons 0,30. Ceci nous amène à choisir pour χ_h une limite supérieure voisine de 0,2, afin de prévoir s'il y aura solubilité ou non. Dans le tableau 14, nous avons fait figurer le nombre de solvants trouvés par le calcul (1ère et 3ème colonne) en prenant deux valeurs de χ_h , l'une de 0,2 afin de s'en

VOLUMES MOLAIRES ET PARAMETRES DE SOLUBILITE DES SOLVANTS

N°	Solvant	V _m	δ	δ _d	δ _a
1	Hexane	131,6	7,24	7,24	0
2	Ether éthylique	104,8	7,62	7,05	2,88
3	Diisobutylcétone	177,0	8,17	7,77	2,64
4	Cyclohexane	108,7	8,18	8,18	0
5	Acétate d'isoamyle	148,8	8,32	7,45	3,73
6	Acétate de n-butyle	132,5	8,46	7,67	3,58
7	1-1-1 Trichloréthane	100,4	8,57	7,37	4,35
8	Méthylisobutylcétone	125,8	8,57	7,49	4,15
9	Tétrachlorure de carbone	97,1	8,65	7,85	4,06
9A	Diéthylcétone	106,3	8,86	7,66	4,66
10	Toluène	106,4	8,91	8,67	2,18
11	Acétate d'éthyle	98,5	9,10	7,44	5,19
12	Benzène	89,4	9,15	9,03	1,48
13	Chloroforme	80,7	9,21	7,74	4,88
14	Méthyléthylcétone	90,2	9,27	7,77	5,06
15	Trichloréthylène	90,2	9,28	8,78	3,01
16	Styrène	115,6	9,30	8,95	2,51
17	Tétraline	152,0	9,50	9,40	1,50
18	Tétrahydrofuranne	74,0	9,52	8,22	4,78
19	Acétate d'éthylglycol	136,2	9,60	7,78	5,63
19A	Octanol	157,7	9,66	7,88	6,07
20	Acétophénone	117,1	9,68	8,55	4,59
21	Isophorone	150,5	9,71	8,10	5,37
22	Dioxanne	85,7	9,74	8,55	4,65
23	1-2 Dichloréthane	79,4	9,76	7,87	5,83
24	Acétone	74,0	9,77	7,58	6,13
25	Cyclohexanone	104,0	9,88	8,65	4,79
26	Dichlorométhane	63,9	9,93	8,52	5,08
27	2-Nitropropane	86,9	10,02	8,15	5,85
27A	Cyclopentanone	89,2	10,54	8,74	5,95
28	Pyridine	80,4	10,61	9,25	5,18
29	Nitrobenzène	102,3	10,62	9,73	4,26
30	Cyclohexanol	106,0	10,95	8,50	6,93
31	Nitroéthane	71,3	11,09	8,11	7,57
32	Butanol	91,8	11,30	7,81	8,20
33	Acétonitrile	52,9	11,75	7,90	8,79
34	Propanol	75,0	11,97	7,75	9,10
35	Méthylglycol	79,1	12,06	7,90	8,30
36	Diméthylformamide	77,0	12,14	8,52	8,69
37	Nitrométhane	54,0	12,30	8,03	9,30
38	Ethanol	58,5	12,92	7,73	10,45
39	Diméthylsulfoxyde	71,0	12,93	9,42	8,82
40	1-3 Butanediol	89,9	14,14	8,10	11,60
41	Méthanol	40,7	14,28	7,42	12,40
42	Diéthylèneglycol	95,3	14,60	7,86	12,29
43	Ethanolamine	60,2	15,48	8,35	12,90
44	Glycol	55,8	16,30	8,25	14,02
45	Formamide	40,0	17,80	8,40	15,70
46	Eau	18,0	23,50	~7,00	~22,40

VALEURS DE χ_h CALCULEES POUR LE COPOLYMERE A

N°	Solvant	δ en $\frac{\text{cal}}{\text{cm}^3} \frac{1}{2}$	Solubilité expérimentale	χ_h (Hildebrand)	χ_h (Blanks-Prausnitz)
1	Hexane	7,24	5	1,155	5,758
2	Ether éthylique	7,62	5	0,639	1,001
3	Diisobutylcétone	8,17	4	0,544	1,723
4	Cyclohexane	8,18	5	0,329	4,625
5	Acétate d'isoamyle	8,32	2 -	0,362	0,521
6	Acétate de n-butyle	8,46	1 -	0,251	0,503
7	1-1-1 Trichloréthane	8,57	4	0,120	0,944
8	Méthylisobutylcétone	8,57	2 -	0,192	0,237
9	Tétrachlorure de carbone	8,65	5	0,124	0,161 -
9A	Diéthylcétone	8,86	3 -	0,078	0,056 -
10	Toluène	8,91	4	0,069	1,509
11	Acétate d'éthyle	9,10	2 -	0,029	0,075 -
12	Benzène	9,15	4	0,021	2,024
13	Chloroforme	9,21	1 -	0,013	0,019 -
14	Méthyléthylcétone	9,27	2 -	0,009	0,016 -
15	Trichloréthylène	9,28	4	0,008	1,374
16	Styrène	9,30	4	0,009	1,374
17	Tétraline	9,50	5	0,0001	3,619
18	Tétrahydrofuranne	9,52	1 -	0,000	0,009 -
19	Acétate d'éthylglycol	9,60	3 -	0,0015	0,108 -
19A	Octanol	9,66	5	0,005	0,305
20	Acétophénone	9,68	3 -	0,005	0,078 -
21	Isophorone	9,71	1 -	0,009	0,031 -
22	Dioxanne	9,74	2 -	0,007	0,050 -
23	1-2 Dichloréthane	9,76	1 -	0,008	0,095 -
24	Acétone	9,77	2 -	0,008	0,186 -
25	Cyclohexanone	9,88	1 -	0,023	0,064 -
26	Dichlorométhane	9,93	1 -	0,018	0,020 -
27	2-Nitropropane	10,02	3 -	0,037	0,101 -
27A	Cyclopentanone	10,54	1 -	0,157	0,194 -
28	Pyridine	10,61	1 -	0,161	0,186 -
29	Nitrobenzène	10,62	3 -	0,209	0,564
30	Cyclohexanol	10,95	4	0,365	0,683
31	Nitroéthane	11,09	3 -	0,297	0,782
32	Butanol	11,30	5	0,491	1,579
33	Acétonitrile	11,75	5	0,444	1,272
34	Propanol	11,97	5	0,760	2,122
35	Méthylglycol	12,06	4	0,861	1,441
36	Diméthylformamide	12,14	1 -	0,892	1,774
37	Nitrométhane	12,30	4	0,704	1,670
38	Ethanol	12,92	5	1,141	2,924
39	Diméthylsulfoxyde	12,93	1 -	1,394	1,943
40	1-3 Butanediol	14,14	5	3,239	6,570
41	Méthanol	14,28	5	1,556	3,773
42	Diéthylèneglycol	14,60	4	4,151	8,511
43	Ethanolamine	15,48	4	3,610	6,317
44	Glycol	16,30	5	4,330	7,632
45	Formamide	17,80	4	4,570	7,696
46	Eau	23,50	5	5,880	9,214

VALEURS CALCULEES DE χ_h POUR LE COPOLYMERE B

N°	Solvant	δ en cal ^{1/2} cm ³ ^{1/2}	Solubilité expérimen- tale	χ_h (Hilde- brand)	χ_h (Blanks- Prausnitz)
1	Hexane	7,24	5	1,472	6,622
2	Ether éthylique	7,62	5	0,848	1,327
3	Diisobutylcétone	8,17	3 -	0,804	2,191
4	Cyclohexane	8,18	5	0,487	5,311
5	Acétate d'isoamyle	8,32	3 -	0,558	0,814
6	Acétate de n-butyle	8,46	2 -	0,408	0,780
7	1-1-1 Trichloréthane	8,57	4	0,204	1,254
8	Méthylisobutylcétone	8,57	1 -	0,326	0,419
9	Tétrachlorure de carbone	8,65	5	0,220	0,302
9A	Diéthylcétone	8,86	3 -	0,162 -	0,140 -
10	Toluène	8,91	5	0,145 -	1,884
11	Acétate d'éthyle	9,10	2 -	0,084 -	0,095 -
12	Benzène	9,15	4	0,066 -	2,407
13	Chloroforme	9,21	3 -	0,049 -	0,060 -
14	Méthyléthylcétone	9,27	2 -	0,044 -	0,040 -
15	Trichloréthylène	9,28	4	0,029 -	1,111
16	Styrène	9,30	4	0,051 -	1,726
17	Tétraline	9,50	5	0,025 -	4,251
18	Tétrahydrofuranne	9,52	1 -	0,010 -	0,045 -
19	Acétate d'éthylglycol	9,60	3 -	0,010 -	0,050 -
19A	Octanol	9,66	5	0,006 -	0,149 -
20	Acétophénone	9,68	1 -	0,003 -	0,152 -
21	Isophorone	9,71	1 -	0,002 -	0,001 -
22	Dioxanne	9,74	2 -	0,001 -	0,098 -
23	1-2 Dichloréthane	9,76	3 -	0,0003 -	0,039 -
24	Acétone	9,77	2 -	0,0002 -	0,114 -
25	Cyclohexanone	9,88	1 -	0,001 -	0,101 -
26	Dichlorométhane	9,93	3 -	0,0015 -	0,023 -
27	2-Nitropropane	10,02	3 -	0,006 -	0,101 -
27A	Cyclopentanone	10,54	1 -	0,080 -	0,098 -
28	Pyridine	10,61	1 -	0,087 -	0,164 -
29	Nitrobenzène	10,62	1 -	0,113 -	0,637
30	Cyclohexanol	10,95	4	0,232	0,449
31	Nitroéthane	11,09	3 -	0,197 -	0,578
32	Butanol	11,30	4	0,344	1,252
33	Acétonitrile	11,75	5	0,336	1,045
34	Propanol	11,97	5	0,591	1,774
35	Méthylglycol	12,06	3 -	0,676	1,148
36	Diméthylformamide	12,14	1 -	0,706	1,440
37	Nitrométhane	12,30	4	0,565	1,402
38	Ethanol	12,92	5	0,955	2,557
39	Diméthylsulfoxyde	12,93	1 -	1,167	1,605
40	1-3 Butanediol	14,14	5	2,845	5,871
41	Méthanol	14,28	5	1,373	3,424
42	Diéthylèneglycol	14,60	4	3,691	7,697
43	Ethanolamine	15,48	4	3,267	5,750
44	Glycol	16,30	4	3,967	7,032
45	Formamide	17,80	5	4,266	7,103
46	Eau	23,50	5	5,631	8,843

tenir strictement à la valeur limite prévue par la théorie, l'autre de 0,25 de façon à voir si l'on peut ainsi englober certains solvants limites (catégorie 3). Nous y trouvons aussi (2ème et 4ème colonne) la liste de ceux qui le sont réellement après confrontation avec la liste des solvants obtenue expérimentalement.

T A B L E A U 14

SOLVANTS OBTENUS PAR LE CALCUL : COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Méthode pour la recherche des solvants	Nombre de solvants			
	Copolymère A		Copolymère B	
	Théorique	réel	Théorique	réel
Expérimentation	-	24	-	25
Hildebrand $\chi_h \leq 0,2$	25	17	24	18
$\chi_h \leq 0,25$	27	19	27	18
Blanks et Prausnitz				
$\chi_h \leq 0,2$	17	16	17	16
$\chi_h \leq 0,25$	18	17	17	16

Ceci nous montre que :

1°) - le paramètre de solubilité global δ , pris seul (méthode de Hildebrand) n'est pas un critère suffisant dans le choix des solvants d'un polymère, ce que nous savions déjà. Sur le nombre de solvants trouvés par le calcul, près d'un tiers ne le sont pas effectivement.

2°) - les paramètres de solubilité partiels (méthode de Blanks et Prausnitz) donnent une meilleure approche du problème. Pour chacun des deux copolymères nous n'avons qu'une seule exception sur 16 à 18 solvants

./.

trouvés : le tétrachlorure de carbone pour le copolymère A et l'octanol pour le copolymère B

3°) - toutefois, l'utilisation de ces deux méthodes de calcul laisse échapper un certain nombre de solvants dont les paramètres de solubilité diffèrent trop de ceux des polymères. Par exemple, pour le copolymère A, de 5 à 7 par la méthode de Hildebrand, de 7 à 8 par celle de Blanks et Prausnitz. Ils sont pourtant solvants du polymère mais cette solubilisation peut s'expliquer, alors, par des phénomènes de solvation : en effet, ces solvants sont tous, sans exception, donneurs d'électrons, ce qui leur permet de se fixer sur le polymère par l'intermédiaire de l'hydrogène activé du groupe -CH-Cl (voir 2ème partie - IV - C). Nous sommes alors dans un des cas où la règle du paramètre de solubilité ne s'applique plus.

4°) - les deux copolymères ont sensiblement les mêmes solvants, ce que nous retrouvons par le calcul. Toutefois, ce dernier ne permet pas de subdiviser les solvants en catégories 1, 2 et 3, c'est une de ses infériorités sur l'expérience. Or, c'est uniquement sur ces subdivisions que l'on peut établir des différences entre les deux polymères, qui sont voisins au point de vue constitution.

V - TRAITEMENT DES MELANGES DE NON SOLVANTS

A - Généralités - Méthode de calcul - Mélanges étudiés

Nous avons vu, dans la 3ème partie de cette étude (III - A - 3°), que l'on pouvait, par un choix judicieux de non-solvants d'un polymère pris de part et d'autre de sa zone de solubilité, obtenir des mélanges qui dissolvent le polymère et ceci d'une façon d'autant plus sûre que les solvants mis en jeu ont peu ou pas d'aptitude à donner des liaisons hydrogène.

Nous avons également vu (3ème Partie - II - A) qu'un mélange de deux ou plusieurs liquides organiques pouvait, moyennant certaines réserves, être considéré comme un liquide unique ayant un paramètre de solubilité

δ_L et un volume molaire V_{mL} accessible à partir de ceux des constituants du mélange à l'aide des formules suivantes (36) :

$$\delta_L = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2$$

$$\text{et } V_L = \frac{V_1 V_2}{\phi_1 V_2 + \phi_2 V_1}$$

De la même façon, pour les paramètres partiels nous aurons :

$$\delta_{Ld} = \phi_1 \delta_{1d} + \phi_2 \delta_{2d} \quad \text{et} \quad \delta_{La} = \phi_1 \delta_{1a} + \phi_2 \delta_{2a}$$

Partant de ces valeurs, nous pouvons calculer χ_h dans les mélanges à partir de la formule suivante, où l'indice L correspond au mélange solvant et m au copolymère

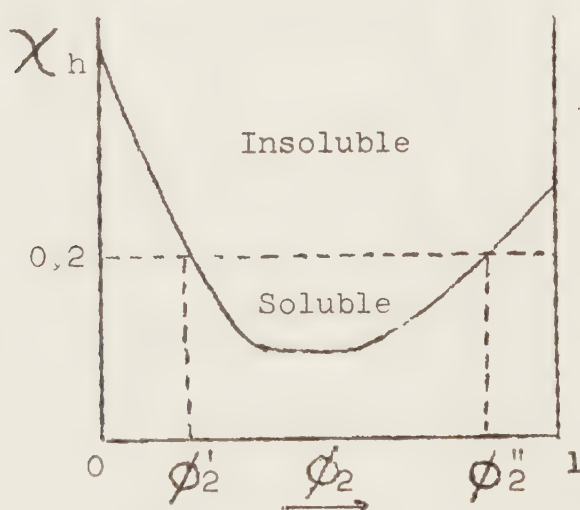
$$\chi_h = \frac{V_L}{RT} \left[(\delta_{Ld} - \delta_{md})^2 + (\delta_{La} - \delta_{ma})^2 \right]$$

Nous avons repris, par le calcul, tous les mélanges binaires et ternaires qui amenaient pour un domaine de composition bien défini la solubilisation du polymère. Ce sont les mélanges suivants :

- M_1 - Cyclohexanol (30) - 2-Nitropropane (27)
- M_2 - Acétonitrile (33) - Benzène (12)
- M_3 - Acétonitrile (33) - Diisobutylcétone (3)
- M_4 - Acétonitrile (33) - Trichloréthylène (15)

- M₅ - Acétonitrile (33) - 1-1-1 Trichloréthane (7)
 M₆ - Nitroéthane (31) - Diisobutylcétone (3)
 M₇ - 2-Nitropropane (27) - Diisobutylcétone (3)
 M₈ - Solvant A (Butanol 32 - Acétonitrile 33, 50-50) - Trichloréthylène (15)
 M₉ - Solvant B (Cyclohexanol 30 - Acétonitrile 33, 70-30) - 1-1- Trichloréthane (7)

Pour chaque mélange considéré, on trace la courbe donnant χ_h en fonction de la fraction volumique du second liquide, ϕ_2 , (voir figure ci-dessous). D'autre part, comme nous avons admis qu'il y avait solubilisation seulement si χ_h est inférieur ou égal à 0,2, l'intersection de la droite d'ordonnée 0,2 avec la courbe représentative des variations de χ_h nous permet de déterminer le domaine ($\phi_2' - \phi_2''$) pour lequel il y a solubilisation, du moins théoriquement.



B - Résultats - Confrontation avec l'expérience

Les valeurs de χ_h obtenues pour les deux copolymères, dans les 9 mélanges de non-solvants considérés dont on a fait varier la composition d'une façon continue, sont rassemblées dans les tableaux 15 et 16.

COPOLYMERE A : VALEURS CALCULEES DE χ_h DANS LES MELANGES BINAIRES ET TERNAIRES

Mélange	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉
Composition									
$\phi_1 - \phi_2$									
100 - 0	0,683	1,272	1,272	1,272	1,272	0,783	0,101	1,374	0,845
90 - 10	0,593	0,860	0,960	0,950	0,937	0,487	0,040	0,997	0,558
80 - 20	0,512	0,518	0,675	0,665	0,640	0,293	0,006	0,675	0,328
70 - 30	0,438	0,255	0,425	0,423	0,389	0,139	0,0003	0,411	0,156
60 - 40	0,371	0,084	0,220	0,230	0,192	0,038	0,039	0,209	0,046
50 - 50	0,311	0,017	0,075	0,094	0,059	0,004	0,121	0,076	0,003
40 - 60	0,258	0,073	0,012	0,024	0,015	0,055	0,259	0,018	0,030
30 - 70	0,211	0,272	0,064	0,032	0,036	0,217	0,467	0,042	0,133
20 - 80	0,169	0,640	0,286	0,132	0,185	0,529	0,762	0,155	0,316
10 - 90	0,132	1,210	0,776	0,342	0,475	1,049	1,169	0,367	0,584
0 - 100	0,101	2,024	1,723	0,688	0,944	1,723	1,723	0,687	0,944

COPOLYMERES B : VALEURS DE χ_1 POUR LES MELANGES BINAIRES ET TERNAIRES

Composition	Mélange	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈	M ₉
1	2									
100 - 0		0,449	1,045	1,045	1,045	1,045	0,578	0,032	1,111	0,614
90 - 10		0,379	0,670	0,758	0,750	0,739	0,325	0,004	0,771	0,372
80 - 20		0,317	0,369	0,503	0,495	0,475	0,169	0,006	0,488	0,188
70 - 30		0,281	0,151	0,288	0,286	0,261	0,058	0,045	0,265	0,065
60 - 40		0,211	0,029	0,125	0,130	0,104	0,008	0,127	0,107	0,006
50 - 50		0,168	0,016	0,031	0,034	0,017	0,033	0,262	0,021	0,015
40 - 60		0,131	0,132	0,030	0,008	0,011	0,154	0,461	0,012	0,097
30 - 70		0,099	0,398	0,163	0,066	0,105	0,401	0,738	0,088	0,256
20 - 80		0,072	0,841	0,492	0,222	0,322	0,817	1,115	0,256	0,498
10 - 90		0,050	1,496	1,129	0,495	0,691	1,468	1,620	0,527	0,829
0 - 100		0,032	2,407	2,291	0,912	1,254	2,291	2,291	0,911	1,254

C'est à partir de ces données, à l'aide de la méthode graphique décrite ci-dessus, que nous avons déterminé, pour chaque mélange, les domaines de composition pour lesquels il y a solubilité. Les limites inférieures et supérieures de ces domaines sont rassemblées dans le tableau 17 où figurent également les valeurs correspondantes déterminées expérimentalement. On note une bonne corrélation entre le calcul et l'expérience, comme le démontrent également et d'une façon plus imagée les diagrammes où nous avons superposé les domaines de solubilité obtenus par les deux voies (voir figures 12 et 13).

Si nous superposons les diagrammes de solubilité des deux copolymères A et B, obtenus par le calcul, nous remarquons que le copolymère B, comparativement à A, voit son domaine de solubilité se déplacer vers la base du triangle (figure 14) ce qui avait déjà été mis en évidence expérimentalement. Ainsi, paradoxalement, il est possible, à partir de mélanges de non-solvants, de mettre en évidence des différences de comportement entre les deux copolymères, alors que, toujours par le calcul, cela n'était pas possible à partir de solvants simples.

Voulant aller plus loin, nous avons également cherché à voir si, par le calcul, il était possible, en prenant la valeur minimale de χ_h , de déterminer la composition pour laquelle le pouvoir solvant, vis à vis du polymère, était optimal. Pour cela, nous avons comparé la composition du mélange obtenue par le calcul avec celle qui donne la valeur de la viscosité inhérente la plus élevée (meilleur solvant). Les résultats sont consignés dans le tableau 18. Dans trois cas sur cinq, la corrélation est bonne, dans les deux autres, les écarts sont importants, mais peuvent s'expliquer :

DOMAINES DE SOLUBILITE DES COPOLYMERES A et B : COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Mélanges solvants utilisés	Domaine de solubilité			
	Copolymère A		Copolymère B	
	expérimental	calculé	expérimental	calculé
	$\phi_1 - \phi_2$	$\phi_1 - \phi_2$	$\phi_1 - \phi_2$	$\phi_1 - \phi_2$
M ₁ -Cyclohexanol - 2 Nitropropane	15-85 à 25-75:0-100 à 27-73:	5-95 à 45-55:0-100 à 46-54:		
M ₂ -Acétonitrile - Benzène	20-80 à 50-50:33-67 à 68-32:	20-80 à 55-45:37-63 à 73-27:		
M ₃ -Acétonitrile - Diisobutylcétone	20-80 à 55-45:24-76 à 58-42:	10-90 à 50-50:29-71 à 64-36:		
M ₄ -Acétonitrile - Trichloréthylène	15-85 à 50-50:16-84 à 58-42:	20-80 à 60-40:21-79 à 66-34:		
M ₅ -Acétonitrile - 1-1-1 Trichloréthane	20-80 à 50-50:19-81 à 61-39:	20-80 à 55-45:25-75 à 68-32:		
M ₆ -Nitroéthane - Diisobutylcétone	20-80 à 70-30:31-69 à 73-27:	15-85 à 65-35:38-62 à 84-16:		
M ₇ -2 Nitropropane - Diisobutylcétone	35-65 à 80-20:42-58 à 100-0:	20-80 à 90-10:53-47 à 100-0:		
M ₈ -Solvant A (Butanol-Acétonitrile 50-50) - Trichloréthylène	20-80 à 65-35:13-87 à 59-41:	20-80 à 60-40:23-77 à 67-33:		
M ₉ -Solvant B (Cyclohexanol-Acétonitrile 70-30) - 1-1-1 Trichloréthane	15-85 à 60-40:27-73 à 74-26:	40-60 à 85-15:33-67 à 82-18:		

FIGURE 12 : Diagramme de Solubilité du Copolymère A obtenu par le calcul - Comparaison avec l'expérience
 (Mélanges de non-solvants)

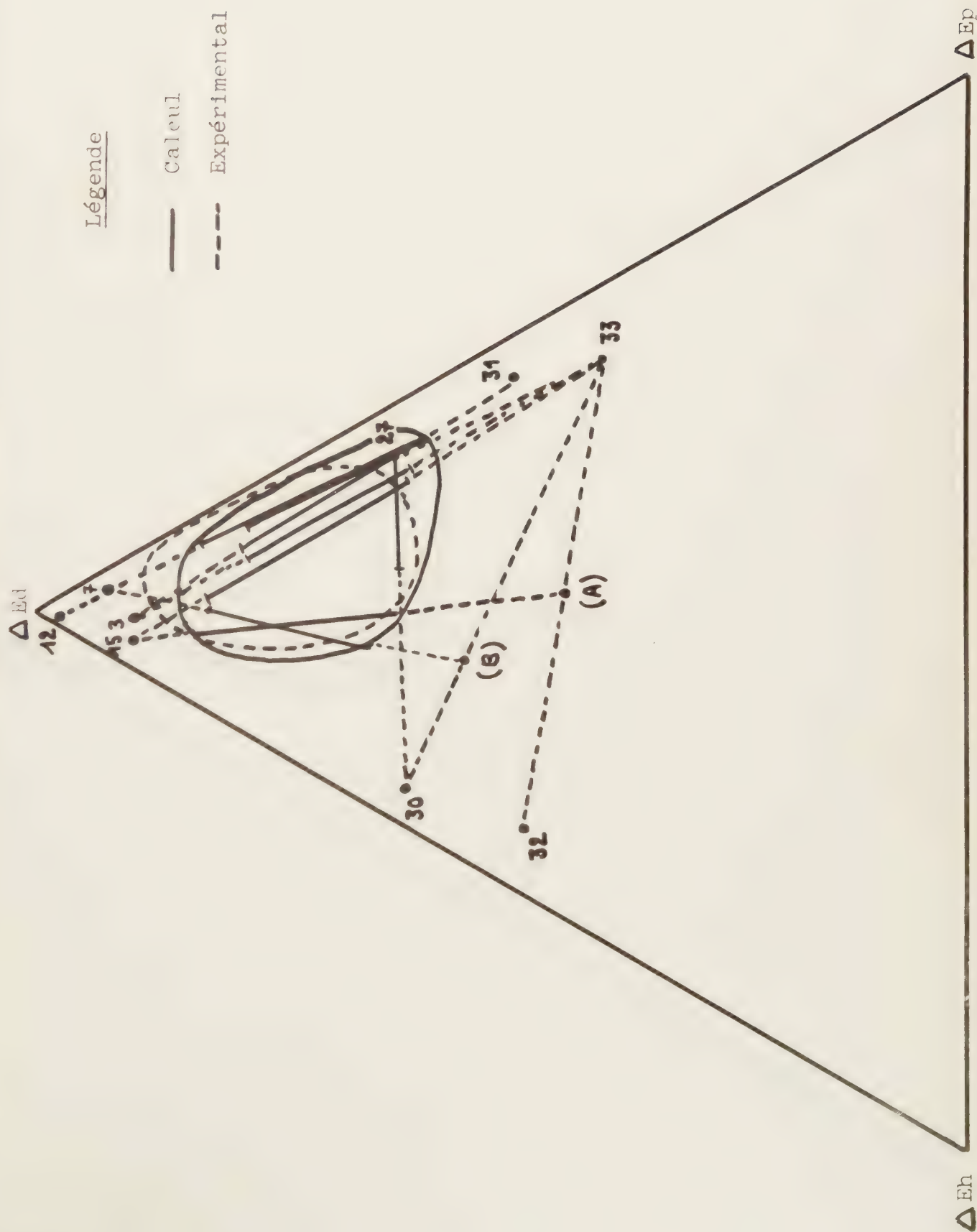


FIGURE 13 : Diagramme de Solubilité du Copolymère B obtenu par le calcul - Comparaison avec l'expérience
(Mélanges de non-solvants)

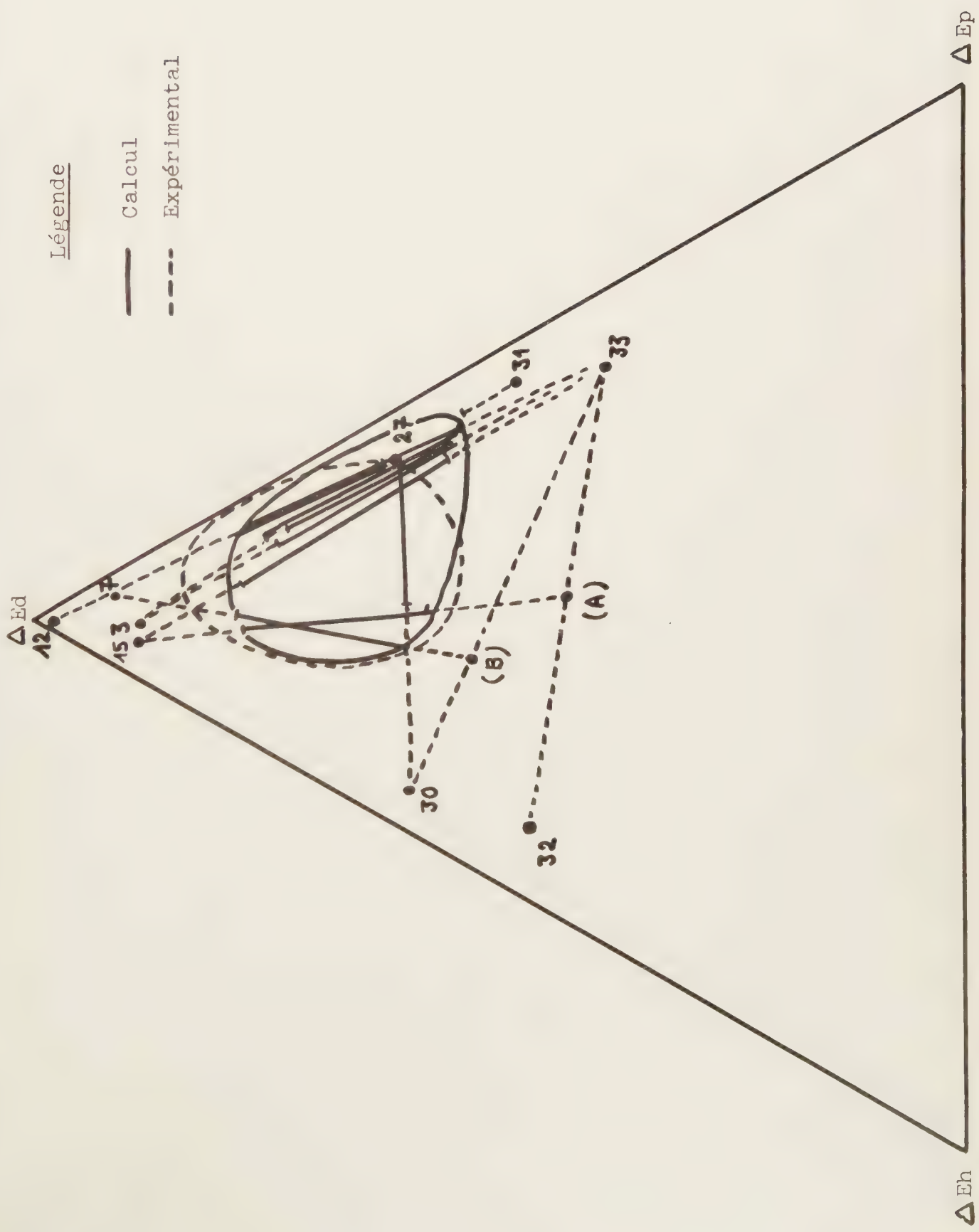
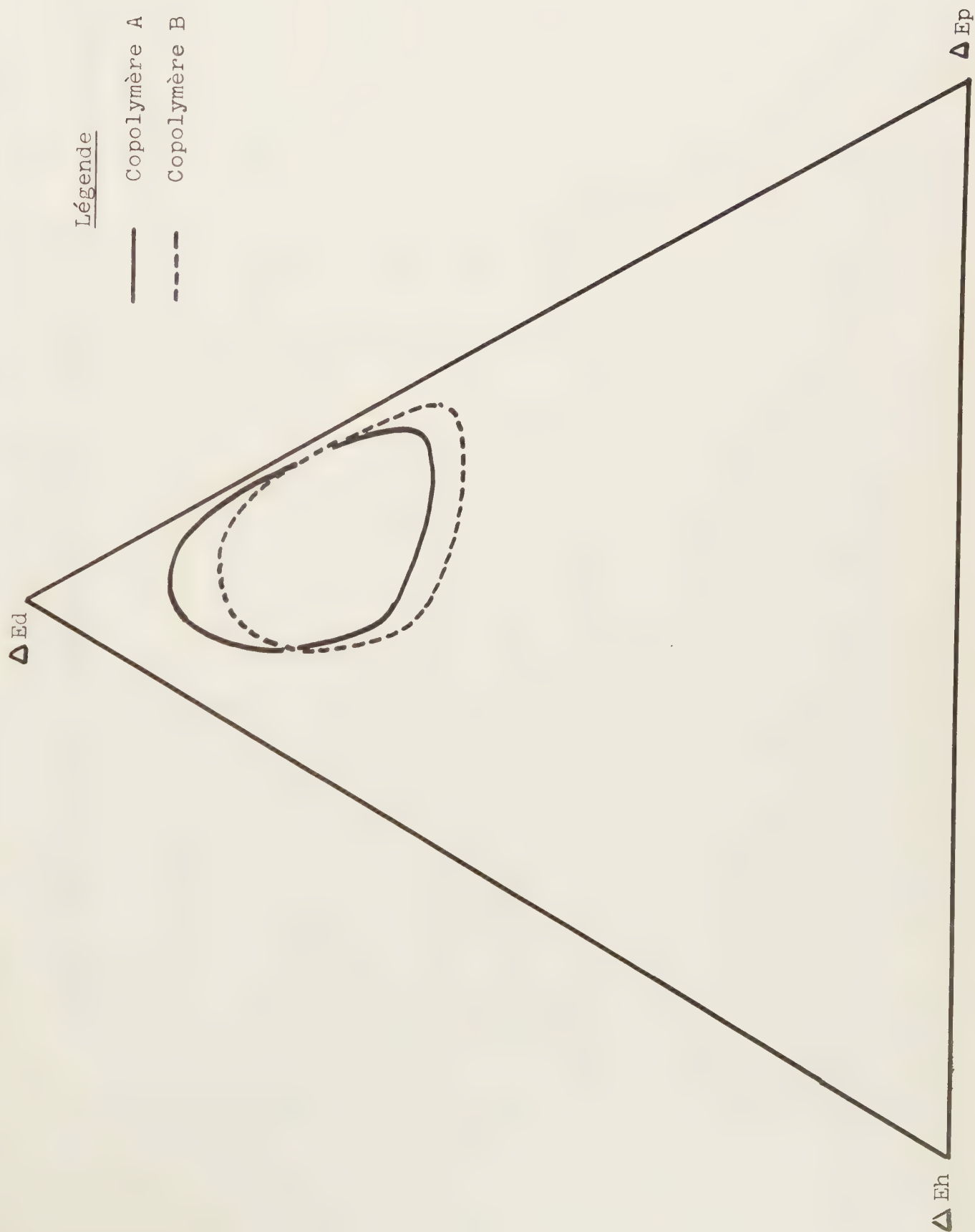


FIGURE 14 : Comparaison des Diagrammes de Solubilité des Copolymères A et B



COMPOSITIONS DONNANT LA SOLUBILITE OPTIMALE : CONFRONTATION AVEC L'EXPERIENCE

Mélanges solvants utilisés	$\Phi_1 - \Phi_2$			
	Copolymère A		Copolymère B	
	expérimental	calculé	expérimental	calculé
M ₂ - Acétonitrile - Benzène	30 - 70	52 - 48	29 - 71	52 - 48
M ₄ - Acétonitrile - Trichloréthylène	27 - 73	35 - 65	38 - 62	40 - 60
M ₅ - Acétonitrile - 1-1-1 Trichloréthane	29 - 71	36 - 64	34 - 66	42 - 58
M ₈ - Solvant A (Butanol - Acétonitrile 50-60) - Trichloréthylène	32 - 68	37 - 63	44 - 56	38 - 62
M ₉ - Solvant B (Cyclohexanol - Acétonitrile 70-30) - 1-1-1 Trichloréthane	27 - 73	50 - 50	60 - 40	42 - 58

a) dans le cas acétonitrile-benzène (M_2), les polarités des deux solvants présentent un écart important :

$S_a = 8,79$ pour l'acétonitrile et 1,48 pour le benzène, on s'éloigne des conditions d'application de la règle de la moyenne géométrique ; nous sommes alors dans un cas défavorable, les forces d'induction prennent une importance non négligeable d'où des écarts prévisibles.

b) le mélange ternaire (M_9) contient une quantité relativement importante de cyclohexanol dont les liaisons hydrogène pourraient, entre autres, être à l'origine des anomalies observées.

VI - CONCLUSION

D'après ce qui précède, il est possible, uniquement par le calcul, de prévoir le comportement d'un copolymère vis à vis des liquides organiques, solvants et non-solvants, à condition de connaître sa composition.

Toutefois, le polymère ne doit pas être cristallin et la méthode peut présenter des failles si on est en présence de phénomènes de solvation dans lesquels interviennent des solvants dont les paramètres de solubilité diffèrent trop de ceux du polymère. On doit également signaler qu'il n'est pas toujours facile de trouver un composé homostuctural (molécule organique présentant une similitude structurale avec les segments macromoléculaires) pour tous les polymères ; le calcul n'est alors plus possible.

Cette méthode s'applique par contre avec succès aux mélanges solvants constitués de non-solvants, car aucun de ceux-ci n'a, en général, d'affinité particulière vis à vis du polymère ; mais la méthode pourrait

s'avérer plus délicate à utiliser pour expliquer les phénomènes de dilution, car on a alors affaire à un solvant et à un non-solvant. Il est également à craindre, pour un copolymère dont un des constituants est apolaire (copolymère éthylène-acétate de vinyle) que les formules donnant les paramètres de solubilité partiels ne s'appliquant plus, ou du moins mal, à cause de phénomènes d'induction importants pouvant intervenir entre segments macromoléculaires différents.

Pour prouver totalement le bien fondé de ce mode de calcul, qui n'a été utilisé que par Blanks et Prausnitz pour quelques polymères et par nous-mêmes pour deux copolymères, il faudrait l'étendre à un nombre beaucoup plus important de polymères.

CONCLUSION GENERALE

De l'ensemble des résultats obtenus, il ressort que :

1°) - la décomposition de la densité d'énergie cohésive en trois parties distinctes correspondant aux forces de dispersion, aux interactions polaires et aux liaisons hydrogène, permet de situer les liquides organiques à l'intérieur d'une représentation plane triangulaire, ce qui donne la possibilité d'établir, à l'aide d'essais pratiques effectués en solution concentrée, avec des solvants simples, le domaine de solubilité d'un polymère donné.

Ce mode de représentation, dans le cas d'acétochlorures de polyvinyle dont le chlorure de vinyle est le composant principal, fournit des résultats convainquants malgré l'existence de phénomènes de solvation.

Des mesures de viscosité inhérente, effectuées en solution diluée, montrent que les meilleurs solvants se placent au centre de la zone de solubilité, ce qui prouve, expérimentalement, la validité du système représentatif adopté.

2°) - le traitement des mélanges binaires et ternaires, bien que plus délicat, est également possible. Par un choix judicieux de non-solvants, puis de part et d'autre du domaine de solubilité d'un polymère, il est possible de trouver avec succès, d'une façon systématique et moyennant un nombre restreint d'essais, les combinaisons qui sont solvantes avec, toutefois, une légère restriction dans les cas où les liaisons hydrogène deviennent prépondérantes. Ainsi, uniquement à partir de non-solvants; il est possible d'établir

le domaine de solubilité des polymères considérés. Pour chaque mélange, des mesures de viscosité inhérente permettent de mettre en évidence une composition optimale.

3°) - La méthode de calcul du paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS, faisant appel aux paramètres de solubilité partiels du solvant et du polymère, ces derniers étant obtenus uniquement par le calcul, sans expérimentation préalable, permet de retrouver les résultats obtenus expérimentalement. Les diagrammes de solubilité établis par le calcul sont pratiquement superposables à ceux que fournit l'expérience.

Tout ceci montre que la notion de densité d'énergie cohésive et de paramètre de solubilité, utilisée sous sa forme la plus élaborée, tenant compte des diverses interactions moléculaires, reste, du moins dans le cas des polymères et copolymères amorphes ou peu cristallins, un moyen simple et efficace d'étude de leur solubilité.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) J.H. HILDEBRAND - J. Am. Chem. Soc. 38-1452 (1916)
- (2) G. SCATCHARD - Chem. Rev. 8-321 (1931)
- (3) J.H. HILDEBRAND - R.L. SCOTT -
"The solubility of non-electro-
lytes" Reinhold Pub. Corp. New-
York (1950)
- (4) R.J. GOOD -
"Intermolecular and interatomic
forces" dans "Treatise on Adhe-
sion and Adhesives" de R.L.Patrick
Marcel Dekker, Inc, New-York (1967)
- (5) R. EISENHITZ, F. LONDON Z. Physik 60-491 (1930)
- (6) J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS, R.B. BURD -
"Molecular Theory of Gases and
Liquids" - Wiley - New-York (1954)
- (7) H. WATANABE - T. TAKAYAMA - S. MOTTLE -
"Final Report on Ionisation Poten-
tials of Molecules by a Photoioni-
sation Method" - Pamphlet 158-317
US-Dpt of Commerce - Office of
Technical Services (1959)
- (8) H.H. LANDOLT, K BORNSTEIN "Zahlenwerte und Funktionen"
Springer Verlag - Berlin -
Wilmserdorf - Vol 1 - Part 3 (1951)
- (9) A.L. MAC CLELLAN -
"Tables of Experimental Dipole
Moments" Freeman- San Francisco (1963)
- (10) W.H. KEESOM - Phys. Z 22-126 (1921)
23-225 (1922)
- (11) P.J.W. DEBYE - Phys. Z 21-178 (1920)
22-302 (1921)
- (12) W.H. LATIMER, W.H. RHODEBUSCH -
J. Am. Chem. Soc. 42-1419 (1920)
- (13) G.C. PIMENTEL, A.L. MAC CLELLAN -
"The Hydrogen Bond"
Freeman - San Francisco (1960)
- (14) C.A. COULSON "Valence" 2 nd Ed. Oxford - New-York (1961)
- (15) D. HADZI, H.W. THOMPSON - "Hydrogen Bonding" Pergamon -
Londres (1959)
- (16) G. SCATCHARD - J. Am. Chem. Soc. 56-995 (1935)

- (17) J.H. HILDEBRAND, R.L. SCOTT -
 "Regular Solutions"
 Prentice Hall. Inc, Englewood
 Cliff. N.J. (1962)
- (18) J.L. GARDON - Encyclopedia of Polymer Science Vol. 3
 p. 833 "Cohesive Energy Density"
 Interscience - N.Y. (1965)
- (19) E.E. WALKER - J. Appl. Chem. 2-470 (1952)
- (20) J.H. HILDEBRAND - Chem. Rev. 44-37 (1949)
- (21) P.A. SMALL - J. Appl. Chem. 3-71 (1953)
- (22) S.H. FISHTINE - Ind. & Eng. Chem. Vol. 55
 N° 4-20, N° 5-55, N° 6-47 (1963)
- (23) A. BONDI - A.I. Ch. E. J. 8-610 (1962)
- (24) G. SCATCHARD - Chem. Rev. 44-7 (1949)
- (25) D.D. LAWSON, J.D. INGHAM -
 Nature Vol. 223 9-614 (1969)
- (26) H. BURRELL - J. Paint Technol. 40 - N° 520-197 (1968)
- (27) C.M. HANSEN - J. Paint Technol. 39 - N° 505-104 (1967)
- (28) K.L. HOY - J. Paint Technol. 42 - N° 541- 76 (1970)
- (29) H. TOMPA - "Polymers Solutions". Butterworths
 Scientific Publications - London (1956)
- (30) FOWLER, RUSHBROOKE Trans. Farad Soc. 33-1272 (1937)
- (31) MEYER - Helv Chim. Acta 23-488 et 1063 (1940)
- (32) P.J. FLORY - J. Chem. Phys. 9-660 (1941)
- (33) P.J. FLORY - J. Chem. Phys. 10-51 (1942)
- (34) M.L. HUGGINS - J. Chem. Phys. 9-440 (1941)
- (35) M.L. HUGGINS - Annal N.Y. Acad Sci 43-1 (1942)
- (36) R.L. SCOTT, M. MAGAT -
 J. Chem. Phys. 13-172 (1945)
- (37) G. GEE, L.G.R. TRELOAR -
 Trans. Farad Soc. 38-147 (1942)
- (38) G. GEE, W.J.C. ORR- Trans. Farad Soc. 42-507 (1946)
- (39) A.L. BISIO, C.J. SHEEHAN -
 Rubber Chem. Technol. 39(1) 149 (1966)
- (40) M. MAGAT - J. Chim. Phys. 46-344 (1949)

- (41) R.F. BLANKS, J.F. PRAUSNITZ -
I & EC. Fundamentals 3.1 (1964)
- (42) M.L. HUGGINS - J. Polym. Sci. 16-209 (1965)
- (43) M.L. HUGGINS - J. Am. Chem. Soc. 86(17) 3535 (1964)
- (44) M.L. HUGGINS - J. Phys. Chem. 74-371 (1970)
- (45) P.J. FLORY - J. Am. Chem. Soc. 87-1833 (1965)
- (46) D. PATTERSON - Rubber Rev. 40-1 (1967)
- (47) S.H. MARON - J. Polym. Sci 38-329 (1959)
- (48) I. PRIGOGINE - "The Molecular Theory of Solutions"
North Holland Publishing Co - N.Y. (1957)
- (49) H. YAMAKAWA, S.A. RICE, R. CORNELIUSSEN, L. KOTIN -
J. Chem. Phys. 38-7-1759 (1963)
- (50) G. GEE - Trans Farad Soc 38-418 (1942)
- (51) G.M. BRISTOW , W.F. WATSON -
Trans. Farad. Soc. 54-1731 (1958)
- (52) G.M. BRISTOW, W.F. WATSON -
Trans. Farad. Soc. 54-1742 (1958)
- (53) K.W. SUH, D.H. CLARK -
J. Polym. Sci. A-1 - 5-1671 (1967)
- (54) K.W. SUH, J.M. CORBETT -
J. Appl. Polym. Sci. Vol. 12-2359 (1968)
- (55) J.M.G. COWIE, R.J. RANSON, W. BUCHARD -
Brit Polym. J. 1 (4) - 187 (1969)
- (56) M.F. DYCK, W.P. HAYS -
Skand Tidskr Faerg Lack 15(10)227 (1969)
- (57) A.E. RHEINEK, K.F. LIN -
J. Paint Technol. Vol. 40- 527-611 (1968)
- (58) M. GUINOT - Génie Chimique Vol.85 - N° 3-85 (1961)
- (59) T. LUCAS - Peint. Pig. Vernis Vol.44 N°2-84 (1968)
- (60) N'GUYEN QUANG TRINH, S. VUCCINO -
J. Chim. Phys. 49-331 (1952)
- (61) J. DUCLAUX - J. Chim. Phys. 47-2 (1950)
- (62) H. BURRELL - Official Digest 27 N° 369-726 (1955)
- (63) H. FURRELL - Proceeding Sixth FATIPEC Congress
21-30 (1962)

- (64) E.P. LIEBERMAN - Official Digest 34 N° 444-30 (1962)
- (65) M. DYCK, P. HOYER - Farb. u. Lack 70-522 (1964)
- (66) J.L. GARDON - J. Paint. Technol. 38 N°492-43 (1966)
- (67) CROWLEY J.D., TEAGUE G.S., LOWE J.W. -
J. Paint Technol. 38 N° 496-269 (1966)
- (68) CROWLEY J.D., TEAGUE G.S., LOWE J.W. -
J. Paint. Tecnol. 38 N° 504- 19 (1967)
- (69) W. GORDY - J. Chem. Phys. 8-170 (1940)
9-204 (1941)
- (70) C. AGAMI, M. CAILLOT -
Bull. Soc. Chim. F. (6) 1990 (1969)
- (71) C.M. HANSEN - J. Paint. Technol. 39 N°511-505 (1967)
- (72) C.M. HANSEN, K. SKAARUP -
J. Paint. Technol. 39 N°511-511 (1967)
- (73) C.M. HANSEN - "The three dimensional solubility
parameter and solvent diffusion coef-
ficient". Danish Technical Press -
Copenhagen (1967)
- (74) C.M. HANSEN - I & E.C. Product Research and
Development Vol. 8 N°1, 2 (1969)
- (75) P. SORENSEN - J. Oil. Col Chem. Assoc. 50-226 (1967)
- (76) A. BONDI, D.J. SIMKIN -
A.I. Ch. E.J. 3-473 (1957)
- (77) H.C. BROWN et coll. J. Am. Chem. Soc. 75-1 (1953)
- (78) C.J.F. BOTTCHE "Theory of Electric Polarisation"
Elsevier - New-York (1952)
- (79) J.P. TEAS - J. Paint. Technol. 40 N°516-19 (1968)
- (80) G. GLOECKNER - Eur. Polym. J. (Suppl.) 463 (1969)
- (81) R.L. SCOTT - J. Polym. Sci. 9-423 (1952)
- (82) L.M. HOBBS, S.C. KOTHARI, V.C. LONG, G.C. SUTARIA -
J. Polym. Sci. 22-123 (1956)
- (83) L.H. CRAGG - J. Colloid Sci. 1-261 (1946)
- (84) International Union of Pure and Applied Chemistry -
J. Polym. Sci. 8-257 (1952)
- (85) M.L. HUGGINS - J. Am. Chem. Soc. 64-2716 (1942)

- (86) D.J. MEAD, R.M. FUOSS -
J. Am. Chem. Soc. 64-277 (1942)
- (87) E.O. KRAEMER - Ind. & Eng. Chem. 30-1200 (1938)
- (88) P.J. FLORY, T.C. FOX Jr. -
J. Am. Chem. Soc. 73-1904 (1951)
- (89) H. STAUDINGER & Coll. -
Ber. 63-222 (1930)
63-721 (1930)
- (90) R. SIMHA - J. Phys. Chem. 44-25 (1940)
- (91) G. CHAMPETIER - H. RABATE "Physique des peintures
vernis et pigments" Tome I Dunod (1962)
- (92) W.H. STOCKMAYER, M. FIXMAN -
J. Polym. Sci. C. 1-137 (1963)
- (93) D.J. STREETER, R.F. BOYER -
Ind. & Eng. Chem. 43-1790 (1951)
- (94) T.G. FOX Jr, J.C. FOX, P.J. FLORY -
J. Am. Chem. Soc. 73-1901 (1951)
- (95) J. VIAL - Compt. Rend. Série C - 270-8-683 (1970)
- (96) R.L. ADELMAN - I.M. KLEIN -
J. Polym. Sci. 21-77 (1958)
- (97) J. POUCHLY, J. BIROS -
J. Polym. Sci. Part. B 7(6)-463 (1969)
- (98) P. DOTY - H.S. ZABLE -
J. Polym. Sci. 1-90 (1946)
- (99) W.R. MOORE, R.J. HUTCHINSON -
J. Appl. Polym. Sci 8-2619 (1964)
- (100) P. DOTY - E. MISHUK -
J. Am. Chem. Soc. 69-1631 (1947)
- (101) M.J. COPLEY - C.F. ZELLSHOEFFER - C.S. MARVEL -
J. Am. Chem. Soc. 61-3550 (1939)
60-2666 (1938)
- (102) C.S. MARVEL - F.C. DIETZ - M.J. COPLEY -
J. Am. Chem. Soc. 62-2273 (1940)
- (103) C.S. MARVEL - M.J. COPLEY - E. GINS -
J. Am. Chem. Soc. 62-3109 (1940)
- (104) G.N. LEWIS - "Valency and the structure of
Atoms and Molecules"
Chemical Catalog. New-York (1923)
- (105) M. MARTIN - Thèse de Doctorat - Paris (1962)

- (106) M. MARTIN - Annal. Phys. 7-35 (1962)
- (107) T. CUVIGNY - H. NORMANT -
Bull. Soc. Chim. Fr 2000 (1964)
- (108) S. SEARLES - M. TAMRES -
J. Am. Chem. Soc. 73-3704 (1951)
- (109) S. SEARLES - M. TAMRES - E.R. LIPPINCOT -
J. Am. Chem. Soc. 75-2776 (1953)
- (110) M. TAMRES - S. SEARLES - E.M. LEIGHLY - D.W. MOHRMAN -
J. Am. Chem. Soc. 76-3983 (1954)
- (111) M. TAMRES - S. SEARLES -
J. Am. Chem. Soc. 81-2100 (1959)
- (112) H. HIROBE - J. Fac. Sci. Univ. Tokyo 1-155 (1926)
- (113) I. BROWN - Nature 188 N° 4755 (1960)
- (114) I. BROWN - J. Chromatog. 18-284 (1963)
- (115) G. GEE - Trans. Farad Soc. 40-403 (1944)
- (116) H. TOMPA - Trans. Farad. Soc. 45-1142 (1949)
- (117) R.L. SCOTT - J. Chem. Phys. 17-268 (1949)
- (118) A.R. SCHULTZ - P.J. FLORY -
J. Polym. Sci. 15-231 (1955)
- (119) P.J. FLORY - "Principles of Polymer Chemistry"
Cornell University Press, Ithaca,
New-York (1953)
- (120) R. NOEL - D. PATTERSON -
Offic. Digest. 32-443 (1960)
- (121) C.H. BAMFORD - H. TOMPA -
Trans. Farad. Soc. 46-310 (1950)
- (122) S.R. PALIT, G. COLOMBO, H. MARK -
J. Polym. Sci. 6-295 (1951)
- (123) P.C. DEB, S.R. PALIT -
Makromol. Chem. 128-123 (1969)
- (124) E.A. GUGGENHEIM - "Mixtures" Oxford University Press (1952)
- (125) "XIII^e Réunion annuelle de la Société de Chimie Physique
sur les Interactions moléculaires en phase liquide"
J. Chim. Phys. 61-1-270 (1964)
- (126) M. GOMEL - J. Chim. Phys. 65-1915 (1968)
- (127) J.S. ROWLINSON - "Liquids and liquids mixtures"
2nd - Ed. Butterworth - London (1969)

- (128) H.G. HARRIS, J.M. PRAUSNITZ -
Ind. & Eng. Chem. Fundamentals
8 N° 2-180 (1969)
- (129) A. DONDOS - Compt. Rend. Série C 267-373 (1968)
- (130) A. DONDOS, D. PATTERSON -
J. Polym. Sci. A.2 7(1) 209 (1969)
- (131) P. DEBYE - J. Appl. Phys. 15-388 (1944)
- (132) P. DOTY - J. Chem. Phys. 44-76 (1947)
- (133) R.H. EWART, C.P. ROE, P. DEBYE, J.R. Mac CARTNEY -
J. Chem. Phys. 14-687 (1946)
- (134) W.H. STOCKMAYER -
J. Chem. Phys. 18-54 (1950)
- (135) J.G. KIRWOOD, R.J. GOLDBERG -
J. Chem. Phys. 18-58 (1950)
- (136) E. KUNST - Compt. Rend. 227-837 (1948)
- (137) B.E. READ - Trans. Farad. Soc. 56-389 (1960)
- (138) C. STRAZIELLE, H. BENOIT -
J. Chim. Phys. 58-678 (1961)
- (139) A. DONDOS, H. BENOIT -
J. Polym. Sci. Part B Vol.7 N°5-335 (1969)
- (140) T. YOSHINO, H. TANZAWA -
J. Chem. Phys. 36-2382 (1962)
- (141) S.E. BRESLER, J. MARCHAL, L.M. PIRKOV, S.Y. FRENKEL
Vysokomolekul Soedin 5(7) 1101 (1963)
- (142) M. JACOB, M. DAUNE -
J. Chim. Phys. 61-10 1400 (1964)
- (143) S.I. MEERSON, E.G. GRIM -
Colloid J (USSR) 18-191 (1956)
- (144) M. LAUTOUT, M. MAGAT -
Z. Physik Chem. (Frankfurt) 16-3 (1958)
- (145) G. ALLEN - Polymer 2-375 (1961)
- (146) W.H. STOCKMAYER, L.D. MOORE, M. FIXMAN, B.N. EPSTEIN -
J. Polym. Sci. 15-517 (1955)
- (147) SHIBUYA & Coll. -
Kobunshi Kagaku 25-280
(C.A. 70 - 107. 275 r) (1968)

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

9, QUAI SAINT BERNARD - PARIS V*

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - P

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT D'ETAT SCIENCES PHYSIQUES

THESE DE : /

Nom : VIAL

Prénoms : Jacques

Né (e) le 3 Mai 1939 à PARIS 14^{ème} Dép^t Seine

SUJETS

1^{ère} THESE : " Prévission de la solubilité des polymères: application
à quelques acétochlorures de Polyvinyle."

2^e THESE (Propositions faites par la Faculté) :



Vu et approuvé

Paris, le 12 Janvier 1971

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Paris

Vu et permis d'imprimer

Paris, le

Le Recteur de l'Académie
de Paris

[Signature]

